

ESTUDO DA CORROSÃO-EROSÃO DO AÇO API 5L EM MEIOS CONTENDO CO_2 –
APLICAÇÃO DE INIBIDOR DE CORROSÃO E INFLUÊNCIA DO FILME DE FeCO_3

Érica Vidaurre Senatore

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano
Gomes
Anne Neville

Rio de Janeiro
Agosto de 2018

ESTUDO DA CORROSÃO-EROSÃO DO AÇO API 5L EM MEIOS CONTENDO CO₂ –
APLICAÇÃO DE INIBIDOR DE CORROSÃO E INFLUÊNCIA DO FILME DE FeCO₃

Érica Vidaurre Senatore

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Examinada por:

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

Prof. Anne Neville, Ph.D.

Prof. Juan Manuel Pardal, D.Sc.

Prof. Simone Louise Delarue Cezar Brasil, D.Sc.

Prof. Gabriela Ribeiro Pereira, D.Sc.

Prof. Alysson Helton Santos Bueno, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
AGOSTO DE 2018

Senatore, Érica Vidaurre

Estudo da Corrosão-Erosão do Aço API 5L em meios contendo CO_2 – Aplicação de Inibidor de Corrosão e Influência do filme de FeCO_3 / Érica Vidaurre Senatore. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018

XXIV, 159 p.: il.; 29,7 cm

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano
Gomes

Anne Neville

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2018

Referências Bibliográficas: p. 123-133

1. Corrosão-erosão. 2. Filmes de carbonato de ferro.
3. Inibidores de corrosão I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título

DEDICATÓRIA

*Dedico esse trabalho ao meu Deus
e à minha querida e amada família.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a **Deus** por ter me dado forças e iluminado meu caminho para que eu pudesse concluir mais uma etapa da minha vida. Confesso que muitas vezes o caminho tornou-se tortuoso e pensei em desistir.

Aos meus pais, **Paulo e Enedina**, por serem exemplo de vida, dedicação e amor.

Aos meus irmãos, **Aline e Daniel**, pelo amor incondicional e apoio sempre demonstrado.

Ao meu avô, **Francisco (*in memoriam*)**, por nunca deixar de acreditar na minha vitória.

Às minhas avós, **Dalva e Syreme**, por estarem sempre torcendo e rezando para que meus objetivos sejam alcançados.

À minha amiga-irmã **Mari**, pela amizade sincera, verdadeira e de inestimável valor. Você é muito especial na minha vida, uma joia preciosa que jamais encontrarei em outro lugar. Você vai estar para sempre em meu coração.

À minha amiga, **Racquel**, por sempre me ajudar e me acalmar nas horas mais difíceis. Você é uma amiga para a vida inteira.

À minha amiga, **Daniela**, que sempre me ouviu, me auxiliou e me cedeu a mão amiga nos dias em que a luz não brilhava tanto.

À minha mommy em Leeds, **Sheyla**, pelo apoio e inigualável disposição em sempre me ajudar da melhor forma possível. Você me deu força em tudo que precisei!

À família Leeds, **Gesner, Adriano, Samara e Luis Alexandre**, pela força, amizade e confiança.

Aos meus orientadores, **José Antônio da Cunha Ponciano Gomes** e **Anne Neville**, pelos conhecimentos a mim fornecidos, confiança, aprendizado e dedicação que muito contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Aos Doutores, **Richard Barker** e **Eduardo Alencar**, pelo apoio, amizade e ajuda com equipamentos e ensaios.

À **Equipe LabCorr** e a todos que fizeram parte do meu dia a dia no laboratório, pela amizade, dedicação e colaboração.

À **Universidade de Leeds**, por ter me recebido de braços abertos e por todos os recursos e apoio que me ofereceu.

Ao meu estagiário, **Michel Pinto**, pela dedicação, carinho e disponibilidade em me ajudar sempre. Você vai longe garoto!

À Equipe da UFF, professor **Eduardo Moreira da Silva** e técnico **Seu Zé**, pelo auxílio nas análises de superfície e disponibilidade dos equipamentos.

Ao Centro de Caracterização de Nanotecnologia (CENANO) do INT, pela disponibilidade do uso do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Ao CNPq, SHELL e NALCO CHAMPIONS pelo apoio financeiro.

A todos que, de alguma forma, direta ou indiretamente, colaboraram na realização deste trabalho e que, embora não citados aqui, não deixam de merecer o meu agradecimento

Ninguém vence sozinho....OBRIGADA A TODOS!

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ESTUDO DA CORROSÃO-EROSÃO DO AÇO API 5L EM MEIOS CONTENDO CO₂ –
APLICAÇÃO DE INIBIDOR DE CORROSÃO E INFLUÊNCIA DO FILME DE FeCO₃

Érica Vidaurre Senatore

Agosto/2018

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Anne Neville

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A degradação de um oleoduto de aço carbono ocorre como resultado da corrosão-erosão durante a produção de petróleo e gás. Partículas de areia contribuem para esse efeito quando estão presentes em conjunto com uma alta velocidade de fluxo. Em meios contendo CO₂, e sob certas condições, a taxa de corrosão do aço pode ser reduzida pela formação de uma camada protetora de carbonato de ferro (FeCO₃) ou com uso de inibidores de corrosão. Este trabalho avalia a capacidade do FeCO₃ de proteger o substrato de aço em ambientes de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão. Ensaios em autoclave foram realizados a 60°C e 30 bar em uma solução saturada com NaCl a 1,5% em peso por um período de 48h para desenvolver filmes de FeCO₃ com 60µm de espessura média. Os ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão foram realizados em um dispositivos de *submerged impinging jet* (SIJ) a 25 e 60 °C com uma velocidade de fluxo de 15 m/s (com e sem 1000 mg/L de areia). Também foram realizados ensaios na presença de um inibidor de corrosão. Os resultados indicam que somente a camada de FeCO₃ não é suficiente para atenuar o processo corrosivo do substrato do aço carbono em ambientes de corrosão-erosão. A presença do filme de FeCO₃ e do inibidor de corrosão demonstraram que há um notável efeito sinérgico entre esses dois componentes no fornecimento de resistência à corrosão-erosão.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

STUDY OF EROSION-CORROSION OF API 5L STEEL IN CO₂-CONTAINING ENVIRONMENTS - APPLICATION OF CORROSION INHIBITOR AND INFLUENCE OF FeCO₃ FILM

Érica Vidaurre Senatore

August/2018

Advisors: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes
Anne Neville

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Carbon steel pipeline degradation occurs as a result of erosion-corrosion during oil and gas production. Sand particles contribute to this effect when they are present in conjunction with a high flow velocity. In carbon dioxide (CO₂) environments, and under certain conditions, the corrosion rate of the steel can be reduced by the formation of a protective iron carbonate (FeCO₃) layer or using corrosion inhibitors. This work assesses the ability of FeCO₃ to protect the underlying steel in flow-induced corrosion and erosion-corrosion environments. Autoclave tests are performed at 60°C and 30 bar in a 1.5wt.%NaCl CO₂-saturated solution for a duration of 48h to develop 60µm average thick FeCO₃ films. Flow induced corrosion and erosion-corrosion tests were performed in a submerged impinging jet (SIJ) apparatus at 25 and 60°C and a flow velocity of 15 m/s (both with and without 1000 mg/L sand). Tests were also conducted in the presence of a commercially available corrosion inhibitor to evaluate the interaction. Results indicate that the sole presence of FeCO₃ layer is not able to considerably suppress corrosion of the carbon steel substrate in erosion-corrosion environments. Experiments in the presence of both the FeCO₃ film and corrosion inhibitor demonstrated that there is a notable synergistic effect between these two components in providing resistance to erosion-corrosion.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. OBJETIVOS GERAIS	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
3.1. AÇOS DE ALTA RESISTÊNCIA E BAIXA LIGA (ARBL).....	4
3.1.1. AÇOS API (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE)	4
3.2. CORROSÃO POR CO ₂	9
3.2.1. MECANISMOS	10
3.2.2. FATORES QUE INFLUECIAM A CORROSÃO POR CO ₂	13
3.3. EROSÃO	27
3.3.1. FATORES QUE INFLUENCIAM A EROSÃO.....	28
3.4. CORROSÃO-EROSÃO	31
3.4.1. DEFINIÇÃO	31
3.4.2. EFEITO SINÉRGICO.....	32
3.4.3. EFEITO DAS VARIÁVEIS DO SISTEMA	34
3.4.4. <i>JET IMPINGEMENT</i>	43
3.4.5. INIBIDORES PARA ALTAS TENSÕES CISALHANTES (<i>HIGH SHEAR INHIBITORS</i>).....	45
4. MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO AÇO UTILIZADO.....	48
4.2. CORPOS DE PROVA.....	49
4.2.1. ELETROQUÍMICOS	49
4.2.2. GRAVIMÉTRICOS.....	50
4.3. SOLUÇÃO UTILIZADA NOS ENSAIOS.....	51
4.4. ENSAIOS REALIZADOS	51

4.4.1.	ENSAIOS DE CORROSÃO INDUZIDA POR FLUXO	51
4.4.2.	ENSAIOS DE CORROSÃO-EROSÃO.....	52
4.4.3.	ENSAIOS DE PRÉ-FORMAÇÃO DE FILME DE CARBONATO DE FERRO NA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS	52
4.4.4.	ENSAIOS COMPLEMENTARES – ESTÁTICOS	52
4.5.	CARACTERÍSTICAS DO INIBIDOR DE CORROSÃO UTILIZADO NOS ENSAIOS DE CORROSÃO INDUZIDA POR FLUXO E CORROSÃO-EROSÃO.....	53
4.6.	CARACTERÍSTICAS DAS PARTÍCULAS DE AREIA UTILIZADAS NOS ENSAIOS DE CORROSÃO-EROSÃO	53
4.7.	DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS (SETUP 1 E SETUP 2) E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	54
4.7.1.	SETUP 1 - (UNIVERSIDADE DE LEEDS – REINO UNIDO).....	54
4.7.2.	SETUP 2 - (UFRJ).....	56
4.8.	CALIBRAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS.....	61
4.8.1.	VELOCIDADE DO FLUIDO	61
4.8.2.	CONCENTRAÇÃO DE AREIA.....	63
4.9.	DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO	64
4.10.	TÉCNICAS PARA ANÁLISE DE SUPERFÍCIE	65
4.10.1.	MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV)	65
4.10.2.	PERFILOMETRIA DA SUPERFÍCIE (CONFOCAL NP FLEX/TALYSURF).....	65
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1.	RESULTADOS OBTIDOS NO SETUP 1 DO DISPOSITIVO	66
5.1.1.	ENSAIOS REALIZADOS A 25°C.....	66
5.1.2.	ENSAIOS REALIZADOS A 60°C – EFEITO DA TEMPERATURA.....	80
5.2.	RESULTADOS OBTIDOS NO SETUP 2 DO EQUIPAMENTO	86
5.2.1.	ENSAIOS REALIZADOS A 60°C – EFEITO DA TEMPERATURA.....	86
5.3.	INTEGRAÇÃO E RESUMO DOS RESULTADOS ELETROQUÍMICOS OBTIDOS NOS DOIS SETUPS.....	110
5.3.1.	ENSAIOS APENAS COM O USO DO INIBIDOR DE CORROSÃO A 60°C	

5.3.2.	ENSAIOS APENAS COM O USO DE FILMES DE FeCO_3 A 60°C	112
5.3.3.	ENSAIOS COM O USO DO INIBIDOR DE CORROSÃO EM AMOSTRAS PRÉ-FILMADAS (FeCO_3) – SETUP 2.....	114
5.4.	ENSAIOS COMPLEMENTARES	116
6.	CONCLUSÕES.....	121
7.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	122
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123
9.	ANEXO I	134

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Microestruturas típicas dos aços API 5L de diferentes graus (a) X60 normalizado, (b) X70 laminado por processo controlado termomecanicamente e (c) X80 por processo controlado termomecanicamente seguido de resfriamento acelerado	9
Figura 2: Taxa de corrosão média obtida para o aço carbono X65 em solução de NaCl 1% a 80°C, pH=7, pCO ₂ =1bar e C _{Fe²⁺} = 250ppm	15
Figura 3: Imagens do aço carbono X65 observadas após 5h de imersão em 80°C de (a) NaCl 1%, pH=7 e C _{Fe²⁺} = 250ppm, (b) NaCl 1%, pH= 6,94 e C _{Fe²⁺} = 250ppm (corte transversal).....	15
Figura 4: Morfologia dos filmes de carbonato de ferro formados sobre o aço carbono X65 em diferentes velocidades de fluxo (a) 0 m/s, (b) 0,5 m/s, (c) 1 m/s.	16
Figura 5: Morfologia dos filmes de carbonato de ferro formados sobre o aço carbono X65 em diferentes pressões parciais de CO ₂ (a) 0,1 MPa, (b) 0,3 MPa, (c) 1 Mpa.	16
Figura 6: Efeito da temperatura na taxa de corrosão do aço carbono em pH = 4, pCO ₂ = 1 bar, C _{Fe²⁺} < 5ppm, 100 ppm de HAc, v = 0,5 m/s	17
Figura 7: Efeito do pH na taxa de corrosão do aço carbono sem a precipitação de carbonato de ferro a temperatura de 20°C e pCO ₂ = 1bar.....	18
Figura 8: Efeito da concentração de oxigênio da taxa de corrosão para diferentes temperaturas.....	19
Figura 9: Efeito do fluxo na corrosão por CO ₂	20
Figura 10: Efeito de diferentes concentrações de NaCl (3%, 10% e 20%) na corrosão por CO ₂ (1000, 4000rpm, pH 4, 20°C)	23
Figura 11: Efeito de diferentes concentrações de NaCl (3%, 10% e 20%) nas curvas de polarização (1000rpm, pH 4, 20°C)	23

Figura 12: Efeito de diferentes concentrações de NaCl (3%, 10% e 20%) nas curvas de polarização (4000rpm, pH 4, 20°C)	24
Figura 13: Apresentação esquemática dos efeitos da adição de elementos microligantes na taxa de corrosão de um aço 3%Cr	25
Figura 14: Efeito da microestrutura de dois diferentes aços na taxa de corrosão por CO ₂ (60°C, 3Mpa CO ₂ , 5% NaCl, 1m/s, 720h)	27
Figura 15: Taxa de Erosão para diferentes tamanhos de partícula e velocidades de impacto	29
Figura 16: Influência do ângulo de impacto na taxa de erosão de materiais dúcteis e frágeis.....	31
Figura 17: Esquema <i>Miniloop</i>	35
Figura 18: Fotografia das seções dos corpos de prova de aço carbono mostrando os tipos de corrosão observados nos ensaios no Miniloop	36
Figura 19: Vista em corte de seção de teste que mostra as perturbações do fluxo	37
Figura 20: Perda de massa da corrosão, erosão e corrosão-erosão para diferentes concentrações de areia (velocidade de fluxo = 3m/s, ângulo de impacto = 90°)	40
Figura 21: Perda de massa da corrosão, erosão e corrosão-erosão para diferentes velocidades de fluxo (concentração de areia = 5%p, ângulo de impacto = 90°)	40
Figura 22: Perda de massa dos componentes da corrosão, erosão e corrosão-erosão para diferentes ângulos de impacto (concentração de areia = 5%p, velocidade de fluxo = 3 m/s).	41
Figura 23: (a) Taxa de Erosão e (b) taxa de corrosão do aço X65 sob diferentes potenciais e velocidades de fluxo.....	42

Figura 24: Taxa de corrosão em função do tempo para o aço X65 em um sistema de jet impingement (a) sem areia e (b) com 500mg/L de areia	43
Figura 25: Representação esquemática do escoamento do fluido em um teste de Jet Impingement.....	44
Figura 26: Efeito da intensidade do fluxo na eficiência do inibidor de corrosão	46
Figura 27: Micrografia do aço carbono X65 com aumento de 100x.....	49
Figura 28: Corpos de prova de aço API 5L X65 utilizados como eletrodo de trabalho nos ensaios eletroquímicos.....	50
Figura 29: Corpo de prova do aço API 5L X65 utilizado como coupon nos ensaios de perda de massa	51
Figura 30: Imagem obtida por MEV das partículas de areia (HST60) utilizadas nesse estudo.....	53
Figura 31: Sistema de Jet Impingement – Leeds	54
Figura 32: Representação esquemática da dinâmica das condições de ensaio utilizadas realizadas no SETUP1.....	55
Figura 33: Esquema do equipamento de <i>Jet Impingement</i> que foi construído na UFRJ.....	56
Figura 34: Etapas da montagem do equipamento de Jet Impingement.....	57
Figura 35: SETUP 2 do equipamento de <i>Jet Impingement</i>	58
Figura 36: Célula de transferência para a obtenção das medidas de pH e oxigênio dissolvido do sistema.....	59
Figura 37: Gráfico da variação do pH e oxigênio dissolvido em função do tempo de borbulhamento de CO ₂ na solução salina 3,5%NaCl na temperatura de 60°C.....	60

Figura 38: Resumo da dinâmica de ensaios realizados no SETUP 2 do equipamento.....	61
Figura 39: Vazão do fluido no bocal de saída versus frequência selecionada na bomba de cada equipamento.....	62
Figura 40: Taxa de Carregamento de areia versus concentração de areia que sai do bocal de cada equipamento.....	63
Figura 41: Representação gráfica do método para obtenção das constantes de Tafel (β_a e β_c) do ensaio de corrosão induzida por fluxo em meios não-inibidos.....	67
Figura 42: Taxas de corrosão obtidas pela técnica de LPR em função do tempo para amostras expostas a ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão, na presença e ausência de inibidor de corrosão (IC) Condições de ensaio: 15 m/s, 25°C, 0 e 1000mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.....	68
Figura 43: Taxa de degradação total do aço nos ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão expressas em função das componentes de corrosão e erosão em presença e ausência de 100ppm de inibidor de corrosão. Condições de ensaio: 15 m/s, 25°C, 0 mg /L e 1000 mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.....	71
Figura 44: Perfis 2D das amostras de aço API 5L X65 após ensaios de corrosão-erosão (1000mg/L areia) na ausência e presença de inibidor (100ppm).....	72
Figura 45: Imagens obtidas por MEV da região (a) central da amostra sob influência direta do jato de impingimento, (b) externa da amostra após ensaios sob condições de corrosão-erosão com o uso de 100ppm de inibidor.....	74
Figura 46: Imagens obtidas por MEV do filme de carbonato (a) formado na superfície do aço com aumento de 500X e (b) da seção transversal com aumento de 1000X após os ensaios de 48h realizados em célula de vidro.....	76
Figura 47: Análise EDS dos cristais de carbonato de ferro precipitados sobre a superfície do aço carbono na forma de produto de corrosão após os ensaios de 48h realizados em célula de vidro.....	77

Figura 48: Taxas de corrosão obtidas pela técnica de LPR em função do tempo para amostras expostas a ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão, na presença e ausência de filme de carbonato de ferro (FeCO_3) formado em célula de vidro. Condições de ensaio: 15 m/s, 25°C, 0 e 1000 mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.....78

Figura 49: Taxa de degradação total do aço nos ensaios de corrosão-erosão expressas em função das componentes de corrosão e erosão em presença e ausência filme de carbonato de ferro (FeCO_3) formado em célula de vidro. Condições de ensaio: 15 m/s, 25°C, 1000 mg/L.....80

Figura 50: Taxas de corrosão obtidas pela técnica de LPR em função do tempo para amostras expostas a ensaios de corrosão induzida por fluxo, na presença e ausência de inibidor de corrosão (IC) Condições de ensaio: 15 m/s, 60°C, 0 e 1000mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.....81

Figura 51: Taxa de degradação total do aço nos ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão expressas em função das componentes de corrosão e erosão em presença e ausência de 100ppm de inibidor de corrosão. Condições de ensaio: 15 m/s, 60°C, 0 e 1000 mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.....83

Figura 52: Taxas de corrosão obtidas pela técnica de LPR em função do tempo para amostras expostas a ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão, na presença e ausência de filme de carbonato de ferro (FeCO_3) formado em célula de vidro. Condições de ensaio: 15m/s, 60°C, 0 e 1000 mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.....85

Figura 53: Variação dos valores de OCP em função do tempo para amostras expostas a ensaios de corrosão induzida por fluxo, na presença e ausência de inibidor de corrosão (IC) Condições de ensaio: 15 m/s, 60°C, 0 mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.....87

Figura 54: Taxas de corrosão obtidas pela técnica de LPR em função do tempo para amostras expostas a ensaios de corrosão induzida por fluxo, na presença e ausência de inibidor de corrosão (IC) Condições de ensaio: 15 m/s, 60°C, 0 e 1000 mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.....88

Figura 55: Taxa de degradação total do aço nos ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão expressas em função das componentes de corrosão e erosão em presença e ausência de 100ppm de inibidor de corrosão. Condições de ensaio: 15 m/s, 60°C, 0 e 1000 mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.....	90
Figura 56: Perfil das amostras após ensaio de corrosão induzida por fluxo na ausência e presença de inibidor de corrosão.....	91
Figura 57: Imagens obtidas por MEV da região (a) sob influência direta do jato de impingimento na ausência de inibidor de corrosão, (b) mais afastada do centro da amostra na ausência de inibidor de corrosão, (c) sob influência direta do jato de impingimento na presença de inibidor de corrosão, (d) mais afastada do centro da amostra na presença de inibidor de corrosão após ensaios de corrosão induzida por fluxo.....	93
Figura 58: Perfil das amostras após ensaio de corrosão-erosão na ausência e presença de inibidor de corrosão.....	94
Figura 59: Imagens obtidas por MEV da região (a) sob influência direta do jato de impingimento na ausência de inibidor de corrosão, (b) mais afastada do centro da amostra na ausência de inibidor de corrosão, (c) sob influência direta do jato de impingimento na presença de inibidor de corrosão, (d)) mais afastada do centro da amostra na presença de inibidor de corrosão após ensaios de corrosão-erosão.....	96
Figura 60: Imagens obtidas por MEV do filme de carbonato (a) formado na superfície do aço com aumento de 1000X e (b) da seção transversal com aumento de 500X após os ensaios de 48h realizados em autoclave.....	97
Figura 61: Análise EDS dos cristais de carbonato de ferro precipitados sobre a superfície do aço carbono na forma de produto de corrosão após os ensaios de 48h realizados em autoclave.....	97

Figura 62: Variação dos valores de OCP em função do tempo para amostras expostas a ensaios de corrosão induzida por fluxo, na presença e ausência de filme de carbonato de ferro e inibidor de corrosão (IC) Condições de ensaio: 15 m/s, 60°C, 0 mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.....	98
Figura 63: Variação dos valores de OCP em função do tempo para amostras expostas a ensaios de corrosão-erosão, na presença e ausência de filme de carbonato de ferro e inibidor de corrosão (IC) Condições de ensaio: 15 m/s, 60°C, 1000 mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.....	99
Figura 64: Taxa de corrosão obtidas pela técnica de LPR em função do tempo para amostras expostas a ensaios de corrosão induzida por fluxo, na presença e ausência de filme de carbonato de ferro (FeCO_3) formado em autoclave. Condições de ensaio: 15 m/s, 60°C, 0 mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.....	100
Figura 65: Taxa de corrosão obtidas pela técnica de LPR em função do tempo para amostras expostas a ensaios de corrosão-erosão, na presença e ausência de filme de carbonato de ferro (FeCO_3) formado em autoclave. Condições de ensaio: 15 m/s, 60°C, 1000 mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.....	101
Figura 66: Taxa de degradação total do aço nos ensaios de corrosão-erosão expressas em função das componentes de corrosão e erosão em presença e ausência de 100ppm de inibidor de corrosão e filme de carbonato de ferro (FeCO_3). Condições de ensaio: 15 m/s, 60°C, 1000 mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.....	103
Figura 67: Perfil das amostras pré-filmadas após ensaio de corrosão induzida por fluxo na ausência e presença de inibidor de corrosão.....	105
Figura 68: Imagens obtidas por MEV da região (a) sob influência direta do jato de impingimento na presença de FeCO_3 e ausência de inibidor de corrosão, (b) mais afastada do centro da amostra na presença de FeCO_3 e ausência de inibidor de corrosão, (c) sob influência direta do jato de impingimento na presença de FeCO_3 e inibidor de corrosão, (d) mais afastada do centro da amostra na presença de FeCO_3 e de inibidor de corrosão após ensaios de corrosão induzida por fluxo.....	107

Figura 69: Perfil das amostras pré-filmadas após ensaio de corrosão-erosão na ausência e presença de inibidor de corrosão.....	108
Figura 70: Imagens obtidas por MEV da região (a) sob influência direta do jato de impingimento na presença de FeCO_3 e ausência de inibidor de corrosão, (b) mais afastada do centro da amostra na presença de FeCO_3 e ausência de inibidor de corrosão, (c) sob influência direta do jato de impingimento na presença de FeCO_3 e inibidor de corrosão, (d) mais afastada do centro da amostra na presença de FeCO_3 e de inibidor de corrosão após ensaios de corrosão-erosão.....	109
Figura 71: Imagem obtida por MEV da região da amostra não afetada diretamente pelo fluxo com partículas de areia na presença de FeCO_3 e de inibidor de corrosão após ensaios de corrosão-erosão.....	110
Figura 72: Taxas de corrosão obtidas pela técnica de LPR em função do tempo para amostras expostas a ensaios estáticos na ausência e presença de inibidor de corrosão, sem a camada de FeCO_3 . Condições de ensaio: Estático, 60°C, NaCl 3,5%, pH 3,8, 48h.....	117
Figura 73: Taxas de corrosão obtidas pela técnica de LPR em função do tempo para amostras expostas a ensaios estáticos na presença de filme de carbonato de ferro com e sem a utilização de inibidor de corrosão. Condições de ensaio: Estático, 60°C, NaCl 3,5%, pH 3,8, 48h.....	118
Figura 74: Imagem da superfície do aço obtida por MEV após ensaios estáticos de 48h realizados em amostras pré-filmadas na ausência de inibidor de corrosão.....	119
Figura 75: Imagem da superfície do aço obtida por MEV após ensaios estáticos de 48h realizados em amostras pré-filmadas na presença de inibidor de corrosão.....	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Requisitos Químicos API-PSL2.....	6
Tabela 2: Requisitos Mecânicos PSL2.....	7
Tabela 3: Corrosividade do meio de acordo com a pressão parcial de CO ₂	13
Tabela 4: Composição Química Nominal do Aço Carbono X65 utilizado	48
Tabela 5: Coeficientes de Stern-Geary usados para ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão, na ausência e presença de inibidor de corrosão	68
Tabela 6: Coeficientes de Stern-Geary usados para ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão, na ausência e presença de inibidor de corrosão	81
Tabela 7: Coeficientes de Stern-Geary usados para ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão, na ausência e presença de inibidor de corrosão	89
Tabela 8: Resumo das eficiências eletroquímicas do inibidor de corrosão após ensaios de corrosão induzida por fluxo (0mg de areia) nos dois setups do equipamento.....	111
Tabela 9: Resumo das eficiências eletroquímicas e gravimétricas do inibidor de corrosão após ensaios de corrosão-erosão (1000mg de areia) nos dois setups do equipamento.....	111
Tabela 10: Resumo das eficiências de proteção dos filmes de FeCO ₃ após ensaios de corrosão induzida por fluxo (0mg areia) nos dois setups do equipamento.....	112
Tabela 11: Resumo das eficiências de proteção dos filmes de FeCO ₃ após ensaios de corrosão-erosão (1000mg areia) nos dois setups do equipamento.....	113

Tabela 12: Resumo dos dados obtidos após ensaios de corrosão induzida por fluxo (0mg areia) em amostras pré-filmadas na ausência e presença de inibidor e em amostras sem filme com o uso do inibidor no sistema (Setup 2 do equipamento).....114

Tabela 13: Resumo dos dados obtidos após ensaios de corrosão-erosão (1000mg areia) em amostras pré-filmadas na ausência e presença de inibidor e em amostras sem filme com o uso do inibidor no sistema (Setup 2 do equipamento).....115

NOMENCLATURA

API – Instituto de Petróleo Americano

ARBL - Aços de alta resistência e baixa liga

ASTM – Sociedade Americana para Testes e Materiais

B – Coeficiente de Stern Geary

C – Corrosão pura na ausência de qualquer erosão

C+dC_E – Contribuição das componentes de corrosão

C_{Fe²⁺} – Concentração de íons ferro (II)

C_{max} – Concentração máxima de carbono

dC_E – Efeito da erosão na corrosão

dE_C – Efeito da corrosão na erosão

E – Erosão pura na ausência de qualquer corrosão

E+dE_C – Contribuição das componentes de erosão

ECS – Eletrodo de calomelano saturado

EDS – Microanálise elementar

IC – Inibidor de corrosão

I_{crit} – Intensidade de fluxo crítica

JI – Jet impingement

LPR – Resistência a polarização linear

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Mn_{max} – Concentração máxima de manganês

OCP – Potencial de circuito aberto

OD – Oxigênio dissolvido

pCO₂ – Pressão parcial de CO₂ (bar)

P_{max} – Concentração máxima de fósforo

ppb – Partes por bilhão

r/r₀ – Distância radial (cm)

r₀ – Raio do jato (cm)

Re – Número de Reynolds

S_{max} – Concentração máxima de enxofre

Ti_{max} – Concentração máxima de titânio

T_J – Tensão de cisalhamento da placa (g/m²s)

TML – Perda de massa total

U₀ – Velocidade do jato (m/s)

β_a e β_c – Parâmetros de Tafel

ρ – Massa específica (g/cm³)

1. INTRODUÇÃO

Na indústria de petróleo e gás, a corrosão do aço carbono é um problema bem conhecido. A presença de sais na solução torna o meio muito agressivo, e isso ocorre devido à presença de íons dissolvidos que aumentam a condutividade do meio e promovem um processo corrosivo acelerado nas estruturas de aço carbono. Na maioria das vezes, gases dissolvidos (CO_2 , H_2S e O_2) estão presentes na solução, promovendo mudanças nas características, tais como a diminuição do pH, tornando o meio ainda mais agressivo.

Entre os gases dissolvidos, o CO_2 é o mais comum, e seu principal efeito é a acidificação do meio. Isso ocorre devido à produção de ácido carbônico (H_2CO_3), resultante da dissolução de CO_2 na água. Apesar de ser um ácido fraco, o H_2CO_3 provoca uma diminuição do pH, agravando o meio e favorecendo a degradação dos produtos e equipamentos usados na produção e transporte de petróleo e gás (MARCHEBOIS *et al.*, 2007).

Além disso, a presença de partículas sólidas no fluido pode agravar ainda mais o desgaste da superfície do metal. Em adição à corrosão, tem-se um efeito de erosão, ou seja, o aumento do desgaste da superfície é ocasionado pela colisão de partículas contidas no fluido (EFIRD *et al.*, 1993).

A essa ação combinada entre a erosão mecânica e a corrosão é dado o nome de corrosão-erosão. O processo de corrosão acelerada por erosão mecânica é mais severo em meios bi ou multifásicos. Nas correntes de produção de um sistema de petróleo e gás, é comum se encontrar areia, e, quando se tem uma velocidade do fluxo relativamente alta, esta areia pode erodir as tubulações e/ou válvulas (SHADLEY *et al.*, 1996). Esse tipo de corrosão ocorre mais intensamente onde se tem limitações ou desvios de fluxo, tais como cotovelos, curvas e ejetores de vapor (GENTIL, 2003).

Com a natureza destrutiva desse processo e o fato deste regime de degradação ser cada vez mais comum devido ao aumento da produção de areia e do aumento da gravidade das condições atribuídas ao extrair petróleo de poços profundos, a corrosão-erosão tem recebido maior atenção nos últimos anos (HU *et al.*, 2011b).

Devido ao fato de muitos sistemas de transporte de gás, água e petróleo serem feitos de aço carbono, é necessário o uso de alguma forma de prevenir e/ou controlar a corrosão. Os inibidores para altas tensões de cisalhamento podem apresentar uma boa opção (RAMACHANDRAN *et al.*, 2011), visto que inibidores de corrosão são um dos mais importantes métodos para controle da corrosão e da corrosão-erosão de aços carbono. Porém, a eficiência dos inibidores pode ser afetada por diferentes

parâmetros, tais como: temperatura, concentração de inibidor, velocidade do fluido, erosividade da areia, cátions metálicos, íons cloreto, tipo de metal, pH, geometria do fluxo, dentre outros (HASSANI *et al.*, 2012).

Nesse estudo, a resistência à corrosão do aço API 5L X65 em condições de corrosão induzida por fluxo (sem areia) e corrosão-erosão (com areia) foi estudada em meios salinos com a presença de inibidores de corrosão, com o intuito de controlar a degradação do material. Além disso, a persistência de um filme de carbonato de ferro (FeCO_3) formado sobre a superfície do aço carbono, através de condições controladas em autoclave, será avaliada durante ensaios de corrosão-erosão com a presença e ausência de inibidor de corrosão na solução.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

- Avaliar a resistência à corrosão do aço API 5L X65 em condições de fluxo induzido (sem areia) e corrosão-erosão (com areia) em meios contendo Cl^- e CO_2 .
- Analisar os efeitos das componentes mecânicas e eletroquímicas e suas interações na degradação do aço API 5L X65, em ambientes extremos, quando os dois processos de degradação ocorrem simultaneamente para um determinado conjunto de condições.
- Compreender a influência de inibidores de corrosão nos processos de fluxo induzido (sem areia) e corrosão-erosão.
- Determinar as características do filme de FeCO_3 formado sob condições específicas em autoclave, assim como sua persistência durante os ensaios de corrosão-erosão.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Rever a atual estratégia de inibição utilizada e avaliar a potencialidade do uso de novos produtos químicos para controlar o nível de degradação para níveis aceitáveis. Um inibidor para altas tensões de cisalhamento será avaliado em condições de fluxo induzido e corrosão-erosão através do uso de medidas eletroquímicas e gravimétricas, além da utilização da análise de superfície (perfilometria e MEV).
- Entender a influência do uso de inibidores em situações onde se tem a formação de filme de carbonato de ferro e avaliar as mudanças observadas nas componentes mecânicas e eletroquímicas.
- Aperfeiçoar o conceito e o projeto de um sistema de *jet impingement* a ser implementado no Laboratório de Corrosão da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. AÇOS DE ALTA RESISTÊNCIA E BAIXA LIGA (ARBL)

Com o crescimento da demanda energética tem-se a intensificação dos investimentos no setor de petróleo e gás, ou seja, um aumento da procura por técnicas de menor custo para montagem de dutos (ALBUQUERQUE *et al.*, 2012).

Com isso, tem-se utilizado aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) que possuem alta resistência a esforços, boa tenacidade e boa soldabilidade, devido à uma combinação de baixo teor de carbono e processos termomecânicos de fabricação (ALBUQUERQUE *et al.*, 2012). Esses aços também são conhecidos como aços microligados, por possuírem baixos teores de elementos de liga, geralmente nióbio, titânio, vanádio, possibilitando melhor controle microestrutural e consequentemente, ganhos significativos nas propriedades mecânicas (GUIMARÃES, 1997; AKSELSEN *et al.*, 1990).

Além do Nb, Ti e V, outros elementos também podem ser considerados microligantes nesses aços, tais como: Zr, Al e B, pois podem exercer uma influência significativa ou específica nas propriedades e na microestrutura desse aço com quantidades inferiores a 0,1% em peso (FERNANDES, 2011).

3.1.1. AÇOS API (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE)

Para que a qualidade e segurança operacional e ambiental sejam asseguradas, existem normas internacionais que regulamentam as características desses dutos, que são as normas API 5L (2000). Essas normas classificam os aços em função de sua composição química e resistência mecânica. Existem vários graus dos aços para tubos e de acordo com as exigências dos tubos, as especificações API 5L A e B são utilizadas em sistemas de baixas pressões, enquanto que as API 5L X52, 60, 70 e 80 para uso sob altas pressões (VENTRELLA *et al.*, 2001).

Para graus intermediários, do X42 ao X80, o símbolo será X seguido pelos dois primeiros algarismos do limite de escoamento mínimo especificado em *U.S Customary units* (API 5L, 2004). Por exemplo, o limite de escoamento mínimo especificado para API 5L X65 é 65ksi (448 MPa).

Estes aços foram modificados tanto na sua composição química quanto no processo de fabricação ao longo dos anos. Até os anos 70, os aços API de graus X52 e X60 eram produzidos pelo processo de laminação a quente com posterior normalização. Nos anos 70, a laminação a quente e a normalização foram

aperfeiçoadas por tratamentos termomecânicos, possibilitando o desenvolvimento de aços API 5L X70, microligados com nióbio e vanádio e menor teor de carbono. Com uma melhoria no processamento, baseado em tratamento termomecânico com subsequente resfriamento acelerado, foi possível a produção de aços mais resistentes como o API 5L X80, que possui menor teor de carbono e boa tenacidade e soldabilidade (HILLENBRAND & KALWA 2002). Através de adições de Mo, Cu e Ni, juntamente com tratamentos termomecânicos com resfriamento acelerado modificado, foi possível o desenvolvimento dos aços API 5L X100 e API 5L X120 (HILLENBRAND & KALWA 2002; BUZZICHELLI & ANELLI, 2002).

Nos últimos anos, algumas exigências rigorosas foram colocadas sobre os fabricantes de tubos, no que diz respeito ao desenvolvimento e processamento dos aços. Tubos soldados de grande diâmetro são utilizados para o transporte de petróleo e gás, porque apresentam uma redução dos custos operacionais, representando soluções econômicas.

Do ponto de vista econômico, a explicação está baseada na possibilidade de operação em altas pressões, e, assim, cobrir distâncias muito longas. Estas exigências requerem aços com alta resistência e tenacidade, e a geometria do tubo deve ser otimizada para garantir a segurança do transporte de grandes volumes (GODOY, 2008). Existem requisitos para dois níveis de especificação de produto (PSL I e PSL 2). Essas duas designações PSL definem diferentes níveis de requisitos técnicos padrão. O PSL 2 possui requisitos obrigatórios para o carbono equivalente, tenacidade ao entalhe, limite de escoamento máximo e resistência à tração máxima. Essas e outras diferenças estão resumidas nas Tabelas 1 e 2, onde as composições químicas típicas dos aços ARBL podem ser vistas na Tabela 1 e suas propriedades mecânicas na Tabela 2.

Tabela 1: Requisitos Químicos API-PSL2 (API 5L, 2004 – Adaptada)

Grau & Classe	C_{max}^a (%)	Mn_{max}^a (%)	P_{max} (%)	S_{max} (%)	Ti_{max} (%)	Outros
Sem costura						
B	0.24	1.20	0.025	0.015	0.04	b,c
X42	0.24	1.30	0.025	0.015	0.04	c,d
X46, X52, X56	0.24	1.40	0.025	0.015	0.04	c,d
X60, X65, X70, X80	0.24	1.40	0.025	0.015	0.06	c,d
Soldado						
B	0.22	1.20	0.025	0.015	0.04	b,c
X42	0.22	1.30	0.025	0.015	0.04	C
X46, X52, X56	0.22	1.40	0.025	0.015	0.04	C
X60	0.22	1.40	0.025	0.015	0.04	C
X65	0.22	1.45	0.025	0.015	0.06	C
X70	0.22	1.65	0.025	0.015	0.06	C
X80	0.22	1.85	0.025	0.015	0.06	C

Notas:

a Para cada redução de 0,01% abaixo do máximo especificado para o teor de carbono, um aumento de 0,05% acima do teor de manganês máximo especificado é admissível, até um máximo de 1,50% para os graus X42 até X52, até um máximo de 1,65% para graus mais elevados do que X52 mas menos que X70, e até 2,00% para os Graus X70 e superiores.

b A soma das quantidades de nióbio e vanádio não deve ultrapassar 0,03%, exceto que, por acordo entre o comprador eo fabricante, um máximo alternativo pode ser estabelecido

c Nióbio, vanádio, ou combinações dos mesmos podem ser utilizados à discrição do fabricante.

d A soma das quantidades de nióbio, vanádio, titânio não deve ultrapassar 0,15%

Tabela 2: Requisitos Mecânicos PSL2 (API 5L, 2004 – Adaptada)

Grau & Classe	Limite de Escoamento Mínimo (Mpa)	Limite de Escoamento Máximo^a (Mpa)	Resistência à Tração, Mínima (Mpa)	Resistência à Tração, Máxima^b (Mpa)
B	241	448	414	758
X42	290	496	414	758
X46	317	524	434	758
X52	359	531	455	758
X56	386	544	490	758
X60	414	561	517	758
X65	448	600	531	758
X70	483	621	565	758
X80	552	690	621	827

Notas:

a o limite de escoamento máximo para um grau intermediário deve ser o máximo para o grau imediatamente superior listada

b Todos os graus intermediários apresentam uma resistência à tração máxima de 758 MPa

As propriedades mecânicas podem ser melhoradas com o uso do processo de laminação a quente seguido pelo resfriamento controlado e da adição de elementos microligantes. O processo de laminação controlada permite diminuir significativamente o tamanho do grão de austenita, promovendo, após sua transformação, uma microestrutura ferrítica refinada, conferindo elevada tenacidade ao produto final (GORNÍ, 1999).

Além disso, com a adição de elementos estabilizadores da austenita, tais como nitrogênio e manganês, tem-se um retardo na transformação austenita-ferrita e isto contribui ainda mais para o refinamento da microestrutura. Assim, a ferrita pode ser formada somente em temperaturas menores, atingindo um maior grau de superresfriamento e então uma maior taxa de nucleação (COHEN & HANSEN, 1979).

A microestrutura normalmente encontrada nesses aços é tipicamente ferrita e perlita (WANG *et al.*, 1999; COHEN & HANSEN, 1979), podendo conter bainita e ferrita acircular em aços com pequenas alterações microestruturais (COHEN & HANSEN, 1979). Em juntas soldadas, podem-se encontrar diversas morfologias de ferrita (VENTRELLA *et al.*, 2001).

O aço de grau X65 laminado e microligado ao nióbio e vanádio, contendo 0,08% de carbono, apresenta uma redução significativa no tamanho dos grãos de ferrita após a laminação controlada. Esse refinamento do tamanho de grão é o único método através do qual as propriedades de resistência e tenacidade são melhoradas simultaneamente. A perda de resistência provocada pela redução do teor de perlita é compensada por mecanismos de endurecimento por discordâncias e por precipitação. A redução do teor de perlita, o refinamento de grão e o endurecimento por discordâncias contribuíram para o desenvolvimento do aço X65 apresentando propriedades ótimas de soldabilidade (GODOY, 2008).

A Figura 1 mostra as microestruturas de três aços API 5L. Em 1a, pode-se observar uma estrutura formada por ferrita (região mais clara) e perlita (região mais escura), com grãos grosseiros de ferrita, característicos do processo de laminação convencional, com posterior tratamento térmico de normalização do aço grau X60. Em 1b, tem-se a microestrutura do aço grau X70 laminado por processo controlado termomecanicamente. Podem-se observar grãos mais uniformes de perlita e grãos de ferrita mais finos. Em 1c, tem-se a microestrutura do aço grau X80 laminado através de controle termomecânico seguido de resfriamento acelerado, sua microestrutura é muito mais uniforme e extremamente fina. As melhores propriedades mecânicas desse aço podem ser atribuídas a sua microestrutura ferrítica-bainítica (HILLENBRAND & KALWA, 2002).

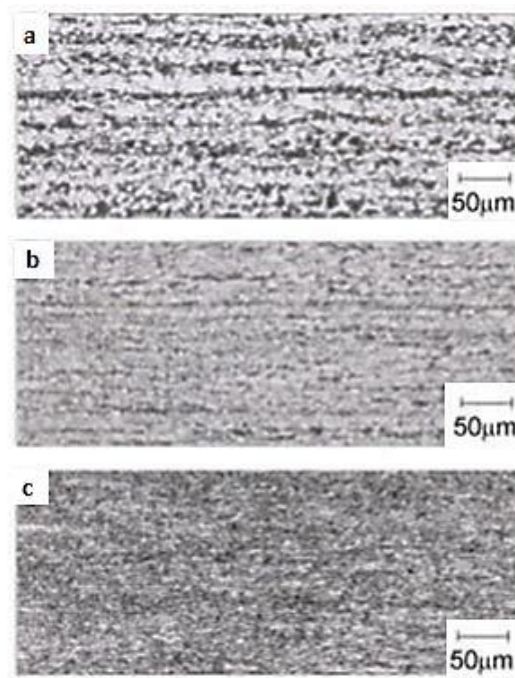


Figura 1: Microestruturas típicas dos aços API 5L de diferentes graus (a) X60 normalizado, (b) X70 laminado por processo controlado termomecanicamente e (c) X80 por processo controlado termomecanicamente seguido de resfriamento acelerado (HILLENBRAND & KALWA, 2002 – Adaptada)

As propriedades mecânicas dos aços podem ser controladas pelos aspectos microestruturais, tais como discordâncias, contornos de grão e precipitações. Em aços de baixa liga, estes aspectos são desenvolvidos durante o resfriamento na laminação e dependem da taxa e da temperatura limite de resfriamento (GODOY, 2008).

No Brasil, a possibilidade de produção de aços com elevada resistência através da otimização de técnicas de laminação controlada, juntamente com a combinação de composição química, tem sido explorada. O objetivo é a obtenção de um produto laminado com alta resistência, equivalente àquele obtido por laminação controlada seguida de resfriamento acelerado (KOJIMA *et al.*, 2003; BOTT *et al.*, 2005).

3.2. CORROSÃO POR CO₂

A corrosão por CO₂ é a forma predominante de corrosão encontrada na produção de óleo e gás, apresentando um grande problema na indústria do petróleo. Isso está associado ao fato de materiais utilizados em tubulações de transporte estarem, frequentemente, expostos a meios corrosivos contendo esse gás (LI *et al.*, 2008). Aproximadamente 60% das falhas de corrosão estão associadas à corrosão por

CO₂, principalmente devido ao inadequado conhecimento e a baixa resistência do aço carbono a este tipo de corrosão (LOPEZ *et al.*, 2003).

Em 1976, foram relatados os primeiros problemas associados ao CO₂ no Mar do Norte, onde vários sistemas submarinos sofreram falhas com menos de dois anos de operação. A partir daí diversas pesquisas começaram a ser realizadas com o objetivo de entender melhor os mecanismos de corrosão pelo CO₂ e as possíveis formas de proteção (LOPEZ *et al.*, 2003).

3.2.1. MECANISMOS

Em muitos estudos, esse tipo de corrosão pode ser definido como um processo eletroquímico de dissolução do ferro, favorecendo a evolução catódica do hidrogênio (NESIC, 2007). O gás CO₂ é solúvel tanto em água quanto em hidrocarbonetos líquidos. Portanto, em ambientes multifásicos, a presença de CO₂ na fase orgânica torna o processo de corrosão complexo, pois o meio orgânico funcionaria como uma reserva deste na partição entre água e fase orgânica, o que pode ocasionar elevadas taxas de corrosão (KERMANI & MORSHED, 2003).

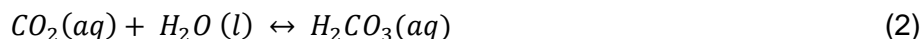
Alguns autores sugerem que o ácido carbônico sofre redução direta na superfície de aço (DE WAARD & MILLIAMS, 1975), enquanto muitos afirmam que o ácido carbônico, que é um ácido fraco, se dissocia parcialmente em espécies eletroquímicas (H₂CO₃, H⁺, HCO₃⁻) que sofrem reações químicas com o ferro para produzir os produtos de corrosão (CONWAY, 1999; HU, 2003). Todos os autores apontam para o fato de que os mecanismos envolvem dissolução anódica de ferro e a liberação catódica de hidrogênio.

Logo, pode-se concluir que a corrosão por CO₂ é um processo complexo, no qual uma série de reações químicas, reações eletroquímicas e processos de transporte de massa ocorrem simultaneamente (MORSE & MACKENZIE, 1990; NESIC *et al.*, 2009). Um resumo do mecanismo é apresentado a seguir, de acordo com o trabalho de NESIC *et al.*, 2009.

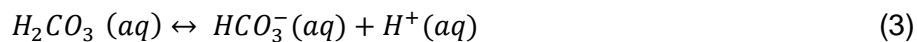
3.2.1.1. FORMAÇÃO E DISSOCIAÇÃO DO ÁCIDO CARBÔNICO

Várias reações químicas ocorrem na fase aquosa devido à presença de dióxido de carbono. Essas reações devem ser levadas em consideração para obter as concentrações precisas de espécies corrosivas. Na presença de água, o dióxido de

carbono dissolve-se, formando um ácido fraco, conhecido como ácido carbônico (H_2CO_3), de acordo com as reações 1 e 2 (LOPEZ *et al.*, 2003; NESIC *et al.*, 2009).



A dissociação do ácido carbônico pode ocorrer em duas etapas para a formação dos íons carbonato e bicarbonato, de acordo com as reações 3 e 4.



As reações de dissociação homogêneas (3) e (4) são muito mais rápidas do que outros processos simultâneos no sistema. As reações de dissolução do CO_2 (1) e hidratação do CO_2 (2) são muito mais lentas (NESIC *et al.*, 2009).

3.2.1.2. REAÇÕES ELETROQUÍMICAS– CATÓDICAS E ANÓDICAS

➤ CATÓDICA:



Acredita-se que uma das principais reações catódicas seja a evolução do hidrogênio, representado na reação (7). Esta reação é limitada pela taxa em que o H^+ pode ser transportado da solução para a superfície de aço (NESIC *et al*, 2009).

Na literatura, pode-se encontrar três efeitos relacionados à presença de CO_2 e suas espécies dissociadas (H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-}) na corrosão. O primeiro é a maior intensidade na evolução de hidrogênio gasoso na redução catódica, relatada como maior que a esperada de acordo com a acidez da solução. O segundo está associado à formação de filmes de carbonato de ferro sobre as regiões anódicas do metal e o terceiro é a formação de incrustação de carbonatos de cálcio e/ou magnésio (ABELEV *et al.*, 2009).

O primeiro efeito está associado ao efeito tampão da espécie carbônica H_2CO_3 . Alguns autores da literatura dizem que as soluções deste ácido são mais corrosivas ao aço carbono que soluções de ácidos fortes com mesmo pH, pois a presença do ácido dissociado e de bicarbonato funcionaria como uma reserva de H^+ . Em relação ao segundo efeito, a formação de carbonato de ferro pode favorecer a formação de barreiras protetoras através da redução da difusão de espécies para a superfície. Porém, pode favorecer a ocorrência de corrosão localizada quando não for formada uma camada uniforme sobre a superfície do metal. Além disso, outro efeito relacionado à presença de espécies carbônicas é a formação de incrustações inorgânicas ocasionadas pela precipitação de carbonatos de cálcio e/ou magnésio e que também podem influenciar nos processos de corrosão e também ocasionar problemas de escoamento e na produção, devido a redução da secção do duto (ABELEV *et al.*, 2009; DA ROSA, 2007).

➤ **ANÓDICA:**

A reação (8) representa a dissolução anódica do ferro em solução ácida, que é a reação anódica dominante.



Esta reação prossegue através de um mecanismo com vários passos e que é ligeiramente afetado pelo pH e concentração de CO_2 . Em meios onde a corrosão por CO_2 é mais comum (pH > 4), a dependência do pH tende a diminuir. Portanto, para

fins práticos, esta reação pode ser tratada como independente do pH para corrosão por CO₂ (NESIC *et al.*, 2009).

3.2.2. FATORES QUE INFLUECIAM A CORROSÃO POR CO₂

Durante muitos anos a corrosividade pelo CO₂ foi unicamente associada à pressão parcial do CO₂ no meio, como mostra a Tabela 3. Hoje, sabe-se que além da pressão parcial de CO₂, outros parâmetros devem ser levados em consideração na avaliação da corrosividade por CO₂, tais como: temperatura, pH, composição da solução, velocidade das fases, concentração de íons ferro e teor de oxigênio. Alguns desses fatores podem influenciar no pH da água e na formação ou não de produtos de corrosão (FERREIRA *et al.*, 2003; LOPEZ *et al.*, 2003).

Tabela 3: Corrosividade do meio de acordo com a pressão parcial de CO₂ (Ferreira *et al.*, 2003– adaptada)

pCO ₂ (psi)	Corrosividade de Meio
pCO ₂ < 7	Levemente corrosivo
7 < pCO ₂ < 15	Moderado
pCO ₂ > 15	Severo
pCO ₂ > 30	Muito severo

3.2.2.1. PRODUTOS DE CORROSÃO

A corrosão por CO₂ dos aços baixa liga é fortemente dependente dos filmes formados na superfície durante o processo de corrosão. A proteção, a taxa de precipitação e a estabilidade do filme determinam a taxa de corrosão e sua natureza (KERMANI & MORSHED, 2003; SCHMITT & HORSTEMEIER, 2006).

De acordo com a literatura, sabe-se que as taxas de corrosão podem ser significativamente reduzidas quando um filme de carbonato de ferro se forma sobre a superfície do metal (NORDSVEEN & NESIC, 2003; DUGSTAD, 1998). Ele age retardando o processo de corrosão através da criação de uma barreira à difusão das espécies envolvidas no processo de corrosão e/ou cobrindo (inibindo) uma parte da superfície do metal (KERMANI & MORSHED, 2003).

As propriedades desse filme e sua influência na taxa de corrosão são fatores importantes a serem levados em consideração no estudo da corrosão de aços em soluções aquosas contendo CO₂. O carbonato de ferro, FeCO₃, desempenha um papel

importante na formação de camadas protetoras. Sua formação pode ser explicada usando as Equações (9), (10) e (11) (LOPEZ *et al.*, 2003).



O $FeCO_3$ é produzido como resultado do processo de corrosão para determinadas condições e a precipitação do filme ocorre quando a concentração dos íons Fe^{2+} e CO_3^{2-} excedem o limite de solubilidade, que é função da temperatura. A formação desse filme é fortemente dependente da termodinâmica e da cinética de precipitação do $FeCO_3$ (AL-AITHAN *et al.*, 2014).

A supersaturação desempenha o papel mais importante no crescimento do filme de $FeCO_3$ e em sua morfologia. Uma elevada supersaturação de $FeCO_3$ é necessária para formar um filme protetor, particularmente em baixas temperaturas. Em princípio, o processo de precipitação é composto por duas etapas, nucleação e crescimento das partículas. A morfologia da película irá depender da etapa dominante. Uma vez que a película é formada, no entanto, ela permanecerá protetora a uma supersaturação muito menor (KERMANI & MORSHED, 2003).

AKBAR *et al.* (2012) determinaram as condições para a formação da camada protetora de $FeCO_3$ sobre a superfície do aço carbono X65 com ensaios de pré-corrosão. A taxa de corrosão média obtida, após 5 horas de imersão do aço X65 em solução de NaCl 1% com pH 7 e $C_{Fe^{2+}}$ de 250ppm foi de 0,26 mm/ano, sendo a taxa inicial de quase 1,00 mm/ano como pode ser visto na Figura 2. Essa redução na taxa de corrosão indica a presença de $FeCO_3$ na superfície do aço X65, que foi confirmada pela análise em MEV, Figura 3.

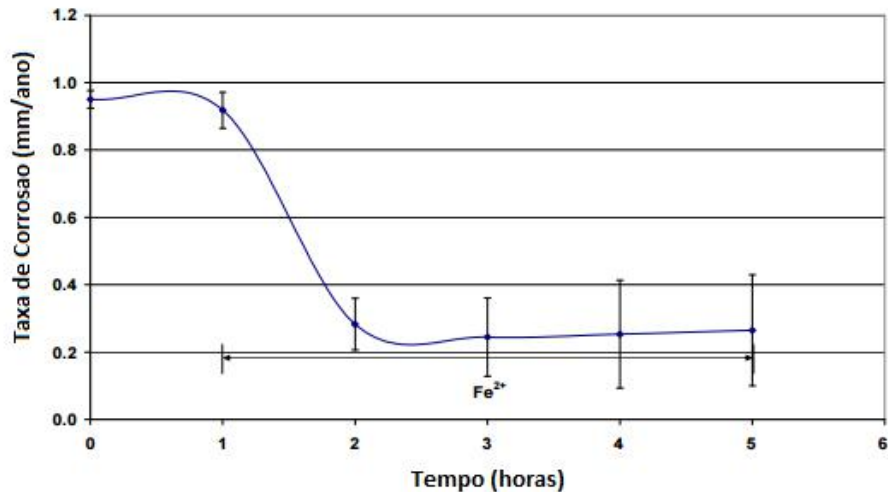


Figura 2: Taxa de corrosão média obtida para o aço carbono X65 em solução de NaCl 1% a 80°C, pH=7, pCO₂=1bar e CFer²⁺= 250ppm (AKBAR *et al.* 2012 – Adaptada)

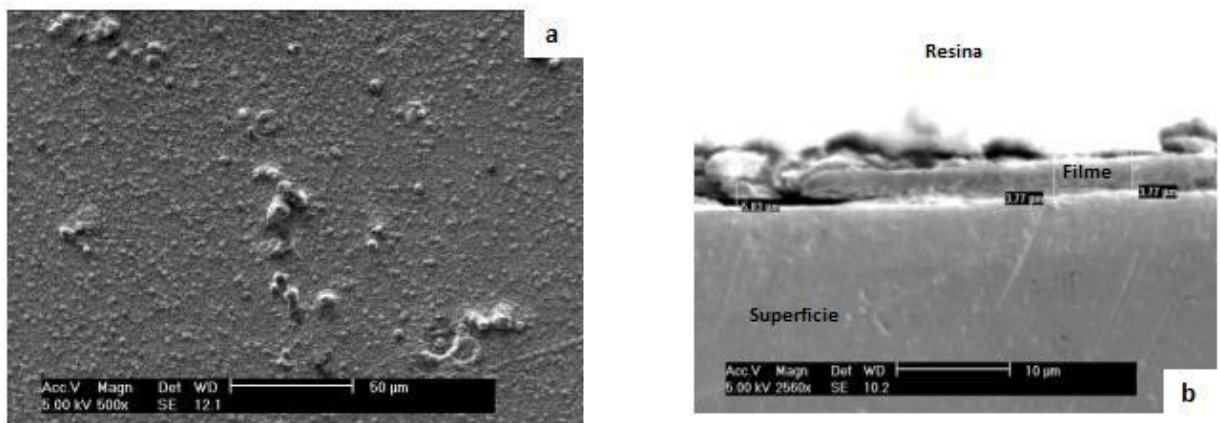


Figura 3: Imagens do aço carbono X65 observadas após 5h de imersão em 80°C de (a) NaCl 1%, pH=7 e CFer²⁺= 250ppm, (b) NaCl 1%, pH= 6,94 e CFer²⁺= 250ppm (corte transversal). (AKBAR *et al.* 2012 – Adaptada)

GAO *et al.* (2008) analisaram a estrutura e a composição do filme de carbonato de ferro formado na superfície do aço X65 em meio salino com 0,3MPa de CO₂ a 65°C sob diferentes velocidades de fluxo, Figura 4. Pode-se observar na Figura 4a que, em condições estáticas, a camada protetora exibiu cristais de carbonato de ferro homogêneos com tamanhos de grão em torno de 5-10µm. Em condições dinâmicas, o fluxo facilitou o processo de transferência de massa reduzindo a nucleação de FeCO₃ e ao mesmo tempo o precipitado de FeCO₃ pode ter sido movido para longe pelo fluxo,

de modo que os filmes formados foram desordenados, como mostrado na Figura 4b e c.

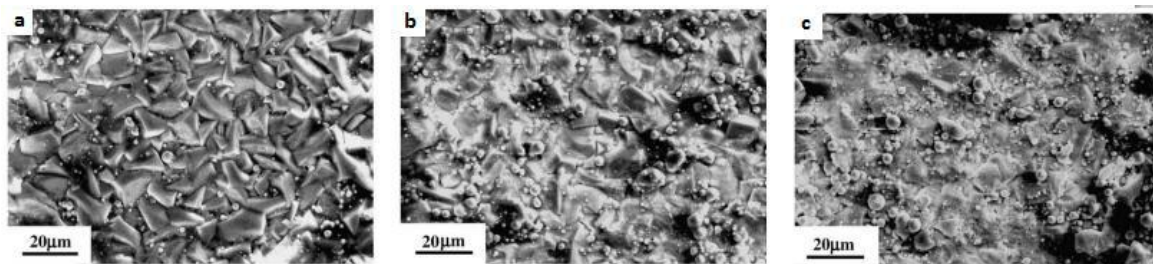


Figura 4: Morfologia dos filmes de carbonato de ferro formados sobre o aço carbono X65 em diferentes velocidades de fluxo (a) 0 m/s, (b) 0,5 m/s, (c) 1 m/s. (GAO *et al.* 2008 – Adaptada)

Além disso, Gao *et al.* (2008) estudaram a influência de diferentes pressões parciais de CO_2 na morfologia da superfície do aço em ensaios estáticos a 65°C . O aumento da pressão parcial de CO_2 tornou o filme de carbonato de ferro mais compacto, com grãos menores e maiores espessuras, como pode ser visto na Figura 5.

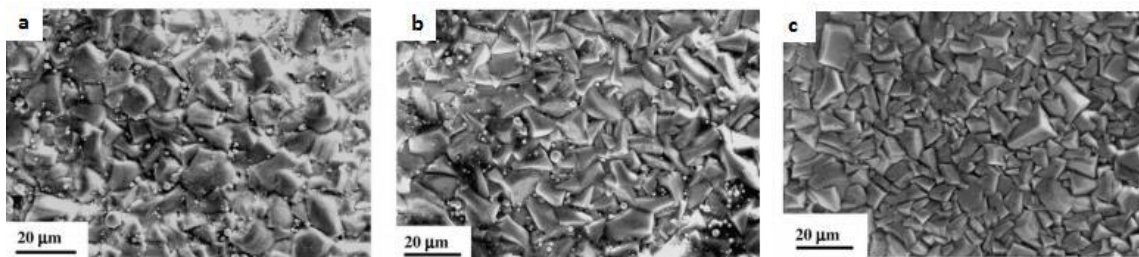


Figura 5: Morfologia dos filmes de carbonato de ferro formados sobre o aço carbono X65 em diferentes pressões parciais de CO_2 (a) 0,1 MPa, (b) 0,3 MPa, (c) 1 Mpa. (GAO *et al.* 2008 – Adaptada)

A formação e a estabilidade do filme de carbonato de ferro podem proteger ou não a superfície do metal e isto vai depender da influência de certos fatores do meio, tais como temperatura, pH, concentração de íons, condições de fluxo e microestrutura do aço (KERMANI & MORSHED, 2003).

3.2.2.2. TEMPERATURA

De uma forma geral, a temperatura acelera todos os processos envolvidos na corrosão, tais como os mecanismos eletroquímicos e químicos e o transporte de íons em solução. Com isso, pode-se esperar que a taxa de corrosão aumente com o

aumento da temperatura, e este é o caso para um meio com pH baixo, quando a precipitação de carbonato de ferro não ocorre, como pode ser observado na Figura 6 (NESIC, 2007).

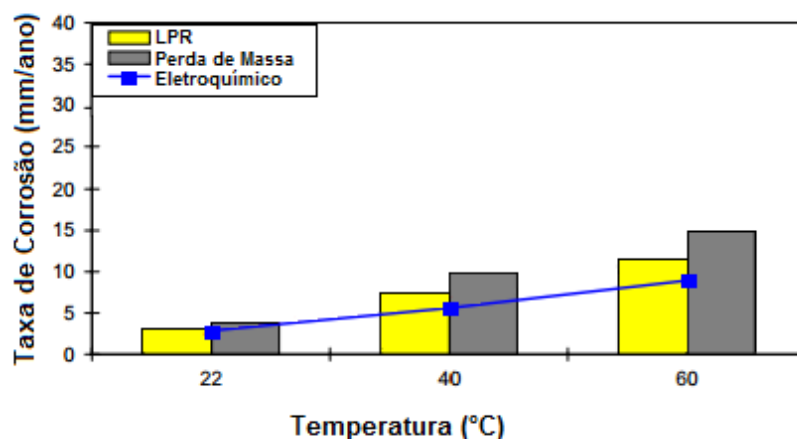


Figura 6: Efeito da temperatura na taxa de corrosão do aço carbono em pH = 4, $p\text{CO}_2 = 1$ bar, $\text{CFe}^{2+} < 5$ ppm, 100 ppm de HAc, $v = 0,5$ m/s (NESIC, 2007– Adaptado)

A situação muda quando a solubilidade do carbonato de ferro é excedida, em um pH mais alto. Nesse caso, o aumento da temperatura acelera rapidamente a cinética de precipitação e há formação do filme protetor, diminuindo a taxa de corrosão (NESIC, 2007). Segundo DAS & KHANNA (2004), em baixas temperaturas observa-se um aumento da taxa de corrosão, proveniente da dissolução contínua dos íons Fe^{2+} na solução e o filme de FeCO_3 formado é poroso e não protetor. Em temperaturas acima de 90°C , um filme mais denso é formado e as taxas de corrosão são consideravelmente menores.

3.2.2.3. pH

O pH tem uma grande influência na taxa de corrosão. Geralmente, o pH de uma solução aquosa saturada com CO_2 é próximo a 4 (NESIC, 2007).

Quando se tem o pH igual ou inferior a 4, tem-se a redução direta de íons H^+ , Eq (7), e o pH tem um efeito direto sobre a taxa de corrosão, como pode ser observado na Figura 7.

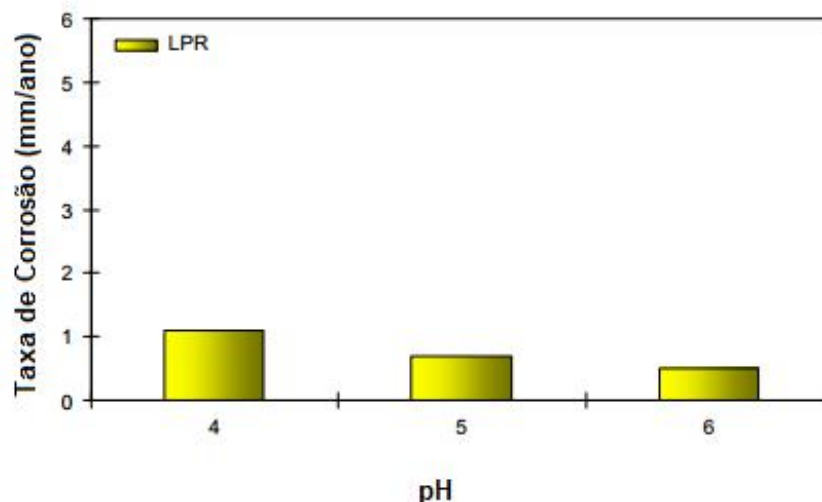


Figura 7: Efeito do pH na taxa de corrosão do aço carbono sem a precipitação de carbonato de ferro a temperatura de 20°C e $p\text{CO}_2 = 1\text{bar}$ (NESIC, 2007– Adaptada)

Porém, o efeito mais importante do pH é o indireto e está relacionado a como o pH pode alterar as condições para formação de filme de carbonato de ferro (NESIC, 2007). De acordo com a literatura, um aumento do pH de uma solução de 4 para 5 reduz a solubilidade de Fe^{2+} em cinco vezes, aproximadamente. Um aumento adicional no pH de 5 para 6 reduz a solubilidade em 100 vezes (BARKER, 2012). Assim sendo, tem-se uma diminuição da solubilidade do FeCO_3 em pH mais altos e isto leva a uma maior taxa de precipitação e a uma maior tendência de formação do filme de carbonato de ferro (NESIC, 2007; KERMANI & MORSHED, 2003).

Em meios saturados com CO_2 , a formação de FeCO_3 diminui a taxa de corrosão através da diminuição da difusão das espécies reativas através do filme de FeCO_3 precipitado (KERMANI & MORSHED, 2003).

O aumento do pH também melhora as propriedades protetoras do FeCO_3 . NESIC *et al.* (2006) observaram que a taxa de corrosão uniforme em meios contendo CO_2 diminui a medida que o pH é aumentado. Isso está relacionado com a formação de sais de carbonato e bicarbonato, assim como a diminuição na solubilidade do FeCO_3 .

3.2.2.4. O₂ DISSOLVIDO

Geralmente, não se observa a presença de oxigênio em fluidos de produção transportados em oleodutos e gasodutos, a não ser que tenha ocorrido alguma contaminação. Esta contaminação pode ocorrer quando o campo tem um sistema de injeção de água e, dessa forma, o oxigênio pode não ter sido totalmente removido (TÁVORA, 2007).

Quando essa contaminação ocorre, o resultado pode ser desastroso. Na Figura 8, pode-se observar o aumento da taxa de corrosão a medida que a temperatura é aumentada para duas faixas fixas de teor de oxigênio com velocidades variando de 1 a 4 m/s (TÁVORA, 2007).

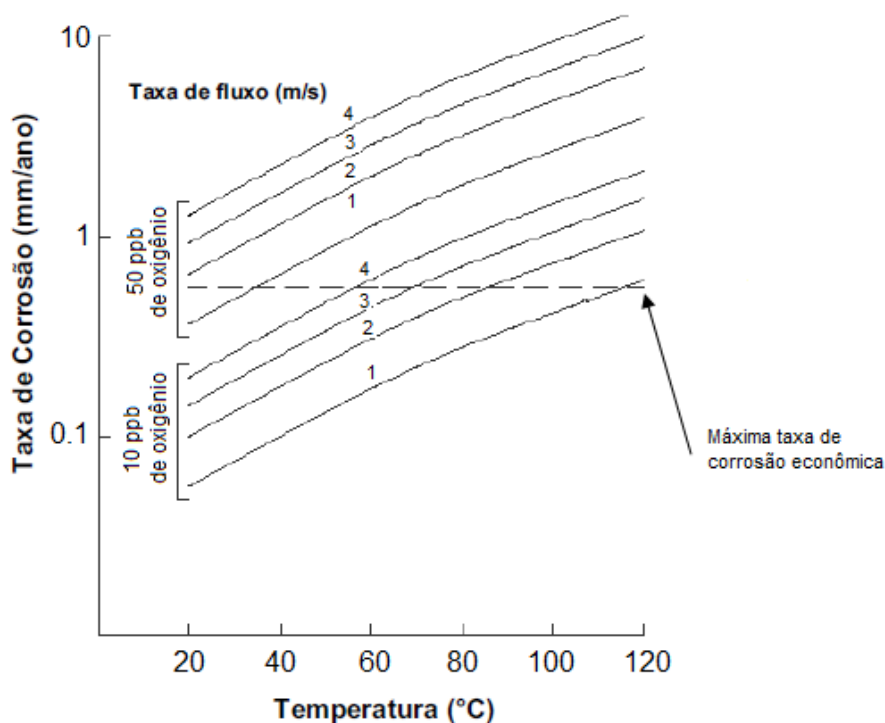


Figura 8: Efeito da concentração de oxigênio da taxa de corrosão para diferentes temperaturas (TÁVORA, 2007 - Adaptada).

Na prática, o controle da entrada de O₂ no sistema é uma das maiores dificuldades observadas em laboratório. Traços de O₂ podem resultar em um acréscimo da taxa de corrosão (TÁVORA, 2007).

3.2.2.5. FLUXO

De uma forma geral, a taxa de corrosão aumenta com o aumento da velocidade do fluxo, devido aos seguintes casos: impedimento à formação do filme protetor, remoção do filme já existente ou retardo do crescimento destes filmes, aumento do transporte de massa próximo à superfície (NESIC, 2007).

Quando o fluxo está presente no sistema, a taxa de dissolução do material pode ser afetada de diferentes maneiras. A Figura 9 mostra o efeito da intensidade do fluxo na taxa de corrosão. Pode-se observar que abaixo de uma intensidade crítica, a taxa de corrosão aumenta gradualmente com o aumento da intensidade do fluxo. Entretanto, acima dessa intensidade crítica, a interação entre o fluido e a parede torna-se tão intensa que os filmes protetores já existentes são removidos pelo efeito da turbulência e também impedidos de se formarem (SCHMITT & HORSTEMEIER, 2006). Além disso, altas intensidades de fluxo normalmente aumentam as taxas de corrosão devido ao fato de aumentarem as taxas de transporte das espécies reagentes da superfície metálica (TÁVORA, 2007; NESIC & LUNDE, 1994).

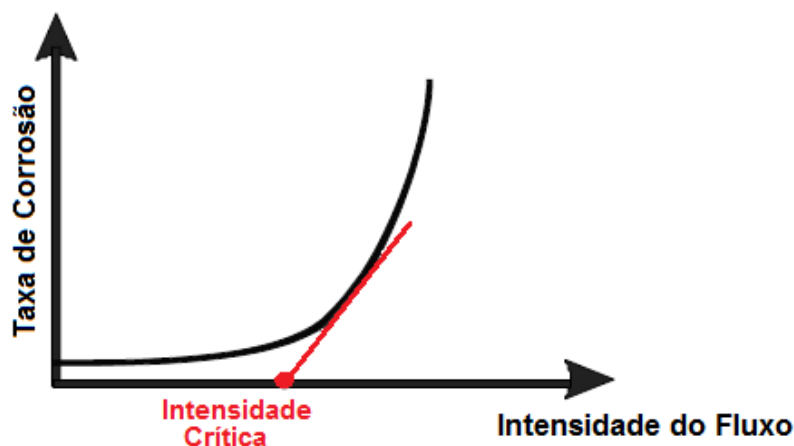


Figura 9: Esquema do efeito do fluxo na corrosão por CO₂ (SCHMITT & HORSTEMEIER, 2006 - Adaptada)

As condições de fluxo influenciam tanto nas taxas de corrosão como na velocidade das reações eletroquímicas, podendo interferir nas condições da interface como, por exemplo, influenciar no transporte de massa e na tensão de cisalhamento (KELLY *et al.*, 2003).

Para se ter uma descrição dos efeitos de fluxo na corrosão, deve-se ter uma definição das características de transferência de calor (térmica), transferência de

massa (química) e transferência de momento (física). A maioria dos efeitos destes fenômenos na corrosão não é independente. Quando se tem mudanças na tensão de cisalhamento (quantidade de momento), o coeficiente de difusão (transferência de massa) é afetado, assim como o gradiente térmico (transferência de calor). Estes efeitos de interação devem ser considerados quando é avaliada a corrosão acelerada por fluxo (EFIRD *et al.*, 1993).

Na corrosão do aço em ambiente salino e na presença de CO_2 , dois efeitos são usualmente observados. O fluxo pode aumentar o transporte de massa de espécies de inibidor para a interface ou da interface para a solução. Além disso, o aumento da tensão cisalhante pode interferir no processo de formação e/ou remoção de filmes protetores como o de FeCO_3 . Em geral, as taxas de corrosão são maiores em condições dinâmicas do que em condições estáticas, ou seja, o aumento da velocidade de fluxo geralmente resulta em um ataque mais acentuado (NESIC *et al.*, 1995a).

A transferência de calor em tubos não afeta o processo corrosivo no mesmo grau que a transferência de momento e de massa, pois o momento é a força física na qual o fluido age através da turbulência na superfície do material sólido. A transferência de massa é a taxa na qual os reagentes químicos ou produtos de reação são transportados para/e da superfície metálica para cada espécie química relevante (EFIRD *et al.*, 1993).

ZHANG & CHENG (2010) verificaram com o uso da técnica de *jet impingement* que a corrosão do aço carbono em solução de água produzida extraída em campo é favorecida pelo aumento do transporte de massa de espécies ativas para a reação catódica, H_2CO_3 e HCO_3^- , e também, pela alta tensão cisalhante do fluido que provoca a remoção do FeCO_3 formado.

O efeito do fluxo mais relevante ocorre a baixas temperaturas (20°C), onde tem-se uma dificuldade na formação de FeCO_3 e a possibilidade de se chegar a uma alta supersaturação de Fe^{2+} . Após as exposições, a superfície metálica fica coberta de carbeto de ferro, o qual demonstra ser muito susceptível à erosão pelo fluxo. Isto é um efeito mecânico que afeta o processo eletroquímico, sem estar relacionado à transferência de massa (NESIC & LUNDE, 1994).

3.2.2.6. ÍONS CLORETO

O principal problema ligado à atividade de exploração de petróleo é a água que se produz nos campos produtores. A presença de sais dissolvidos (às vezes com uma concentração muito alta) nessa água contribui para o desenvolvimento de processos corrosivos (FANG *et al*, 2010).

Destacam-se dentre os sais dissolvidos, aqueles que possuem íons cloreto. A concentração de cloreto na água produzida pode variar consideravelmente, de zero até milhares de ppm. Normalmente, este valor varia de 10000ppm a 130000ppm. Dependendo da temperatura, este teor de cloreto pode se tornar preocupante, principalmente para valores de temperatura maiores que 60°C. Além disso, os íons cloreto podem ser incorporados ao produto de corrosão, podendo levá-lo à desestabilização e conseqüentemente ao aumento da corrosão. Dependendo da temperatura este efeito pode ser acelerado (TÁVORA, 2007).

Com o intuito de estudar a corrosão uniforme do aço carbono em um ambiente contendo Cl^- e CO_2 , FANG *et al.* (2010) investigaram a influência do cloreto em soluções saturadas com CO_2 em diferentes concentrações do íon (3%, 10%, 20%). A Figura 10 expõe um resumo dos resultados obtidos pelo ensaio de Resistência a Polarização Linear (LPR) com eletrodo rotatório a 20°C e pH fixado em 4. Pode-se notar que a concentração de NaCl tem um efeito significativo nas taxas de corrosão e que a taxa de corrosão diminui com o aumento da concentração de cloreto. Isso pode ser explicado pela observação dos resultados obtidos com as curvas de polarização.

A Figura 11 e a Figura 12 mostram as curvas catódicas e anódicas em diferentes concentrações de NaCl a 1000 rpm e 4000 rpm. Nota-se que independente da velocidade de rotação, a curva catódica e a curva anódica apresentam a mesma tendência, ou seja, se deslocam para valores menores com o aumento da concentração de NaCl. Isso significa que a presença de sal estaria retardando a reação catódica e anódica. Além disso, deve-se salientar que não houve início de ataque localizado (pites) nesta série de experimentos em qualquer concentração de sal (FANG *et al.*, 2010).

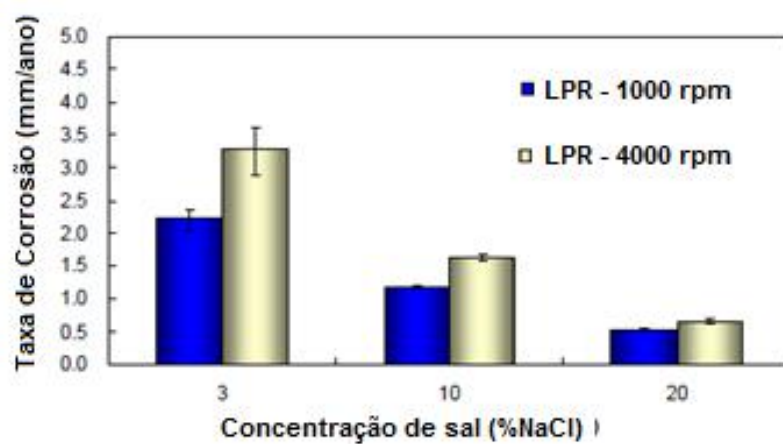


Figura 10: Efeito de diferentes concentrações de NaCl (3%, 10% e 20%) na corrosão por CO_2 (1000 e 4000 rpm, pH 4, 20°C) (FANG *et al.*, 2010 - Adaptada)

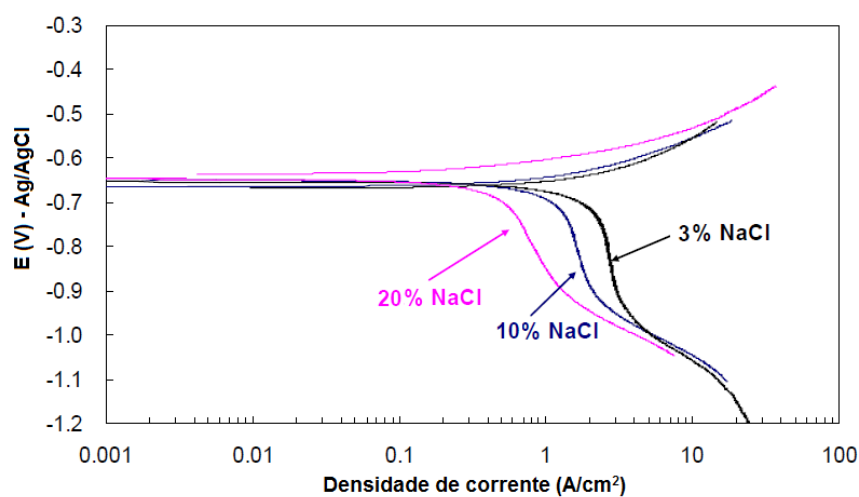


Figura 11: Efeito de diferentes concentrações de NaCl (3%, 10% e 20%) nas curvas de polarização (1000rpm, pH 4, 20°C) (FANG *et al.*, 2010 - Adaptada)

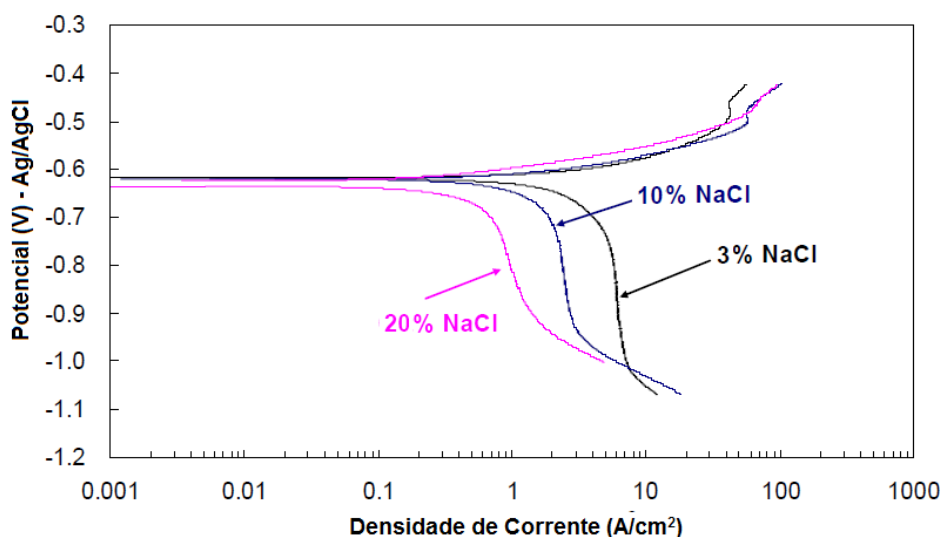


Figura 12: Efeito de diferentes concentrações de NaCl (3%, 10% e 20%) nas curvas de polarização (4000rpm, pH 4, 20°C) (FANG *et al.*, 2010 - Adaptada)

Em solução de H_2CO_3 livre de O_2 , o cloreto pode levar à redução da corrosão uniforme pela reação com o CO_2 ou pela inibição na superfície. O aumento da concentração de cloretos e outros sais diminui a solubilidade do CO_2 em uma constante pressão parcial deste gás, diminuindo a taxa inicial de corrosão. Não é possível observar o efeito a baixas concentrações de cloretos ($< 1000\text{ppm}$), entretanto, os testes de laboratório têm resultado em taxas maiores do que as encontradas no campo, uma vez que utilizam soluções de sais puros, como NaCl, sem alguns componentes encontrados em campo, como Ca^{2+} , HCO_3^- , Mg^{2+} , etc. A taxa de corrosão diminui quando os íons Ca^{2+} e HCO_3^- são adicionados nas mesmas concentrações encontradas nas situações reais. Este comportamento ocorre pela construção de filmes protetores, principalmente de FeCO_3 enriquecidos com cálcio (TÁVORA, 2007).

3.2.2.7. COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MICROESTRUTURA DO AÇO

A influência da composição química e da microestrutura do aço são fatores importantes a serem levados em consideração no estudo da corrosão por CO_2 . Sabe-se que não são variáveis independentes, pois a mesma microestrutura pode ser criada com diferentes composições químicas e vice-versa (LOPEZ *et al.*, 2003).

Em relação à composição química do aço, o principal e mais importante elemento de liga é o cromo. Esse elemento fornece melhoria na resistência à corrosão

nas condições de CO_2 , pois ele é o principal agente formador da película estável de óxido na superfície dos aços (LOMBARDI, 1993). Assim, a taxa de corrosão é significativamente diminuída com o aumento do conteúdo de Cr (SCHMITT & HORSTEMEIER, 2006; KERMANI & MORSHED, 2003).

Outros elementos também podem influenciar da resistência a corrosão do aço, tais como: Mo, Ni, N, Cu, Co, Ti, W. Com teores de cromo acima de 12%, o aço adquire boa resistência à corrosão também em altas temperaturas, já que nesse caso se trata de um aço inoxidável (LOMBARDI, 1993).

O efeito da adição de elementos microligantes sobre a taxa de corrosão para um aço 3%Cr está representado na Figura 13 (SCHMITT & HORSTEMEIER, 2006).

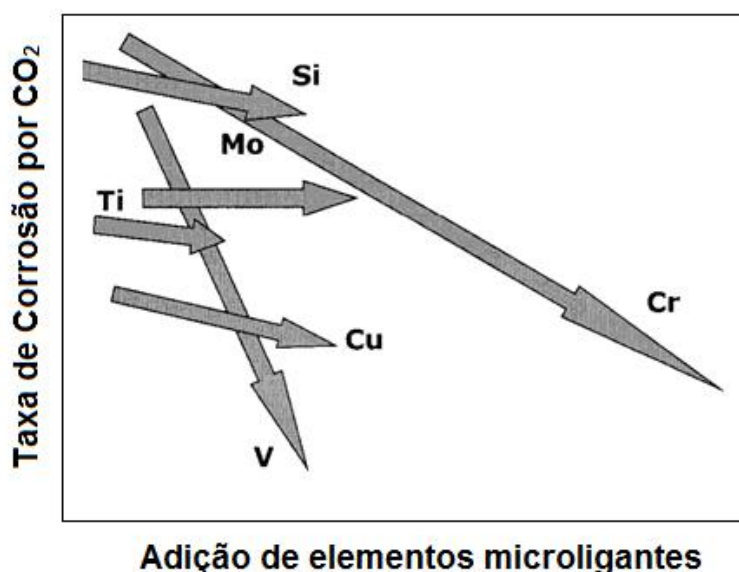


Figura 13: Apresentação esquemática dos efeitos da adição de elementos microligantes na taxa de corrosão de um aço 3%Cr (SCHMITT & HORSTEMEIER, 2006 - Adaptada)

De acordo com KERMANI & MORSHED (2003), o aço microligado ao vanádio contendo Cr, Si, Mo, V e Cu é a estrutura elementar mais promissora para promover a resistência à corrosão e propriedades do material necessárias. No entanto, a soldabilidade desta estrutura é um problema para esta composição particular e a sua utilização é, portanto, apenas prontamente adequada para aplicações de poços.

A microestrutura do aço apresenta um papel importante na corrosão por CO_2 do aço carbono. De acordo com a literatura, a maioria dos estudos evidencia que o aço carbono apresenta uma microestrutura ferrítica-perlítica (SCHMITT & HORSTEMEIER, 2006; WANG *et al.*, 1999; COHEN & HANSEN, 1979).

Além disso, a perlita lamelar pode melhorar a aderência de filmes protetores na superfície do aço quando comparada a perlita em grãos, devido à presença de lamelas

de cementita. Isso se deve ao tratamento térmico realizado no aço que irá proporcionar diferentes formas e distribuições de cementita. Quanto mais uniforme a distribuição e quanto menor o tamanho de grão da ferrita, menor será a taxa de corrosão (SCHMITT & HORSTEMEIER, 2006).

UEDA & TAKABE (1999) avaliaram a microestrutura dos aços numa solução contendo CO_2 a 80°C . O aço ferrítico-perlítico (J55) apresentou melhor resistência à corrosão do que o aço martensítico (N80). A explicação está relacionada à morfologia do produto de corrosão, pois o J55 apresenta uma fase cementita laminar que ajuda no ancoramento dos produtos de corrosão, com isso, os filmes de FeCO_3 são mais homogêneos. Já no caso do N80, o produto de corrosão não tem onde ancorar-se, pois ele apresenta cementita dispersa que atua como catodo local, formando um filme de carbonato de ferro poroso. Logo, o aço N80 apresentou um severo dano no local sem produto de corrosão.

Além disso, o aço J55 apresentou uma maior perda de massa em um estágio inicial quando comparado ao N80. Isso indica que a formação de filme no aço J55 começa antes e é mais rápida do que no aço N80. Logo, o aço J55 apresentou uma melhor resistência à corrosão.

De acordo com o estudo de SCHMITT & HORSTEMEIER (2006), um aço C-Mn com microestrutura ferrítica-perlítica apresentou uma melhor resistência a corrosão quando comparado ao aço com microestrutura martensítica, Figura 14.

Entretanto, uma adição de 1%Cr ao aço com microestrutura ferrítica-perlítica não foi benéfica em relação a resistência à corrosão. Entretanto, nota-se que a taxa de corrosão do aço martensítico 1Cr foi menor do que a do aço ferrítico-perlítico 1Cr.

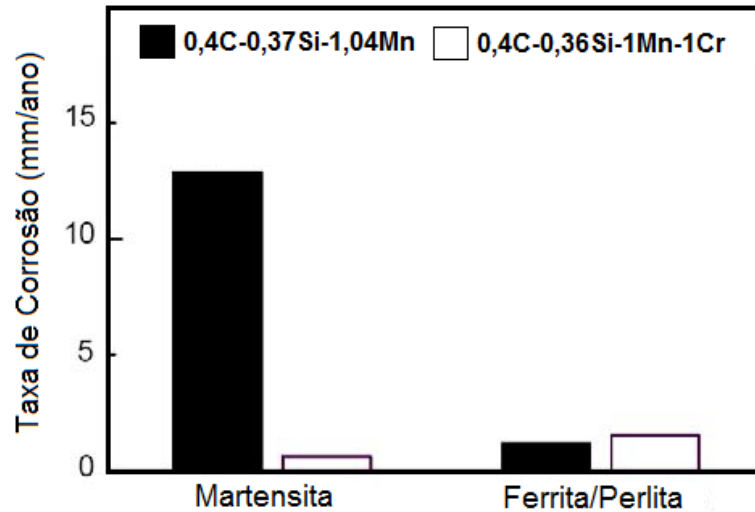


Figura 14: Efeito da microestrutura de dois diferentes aços na taxa de corrosão por CO₂ (60°C, 3Mpa CO₂, 5% NaCl, 1m/s, 720h) (SCHMITT & HORSTEMEIER, 2006 - Adaptada)

3.3. EROSÃO

Para o melhor entendimento do processo de corrosão-erosão é necessária uma compreensão do processo de erosão pura.

A erosão é definida como a remoção mecânica de materiais submetidos a um alvo pela colisão de partículas que se movem em uma alta velocidade (FINNIE, 1960). A erosão é considerada diferente da corrosão, que é a remoção química e/ou eletroquímica de materiais da superfície do material. A erosão é principalmente encontrada em indústrias de petróleo e gás, turbina de carvão; turbinas hidráulicas, indústrias de hidrogenação de carvão e motores de foguete (FINNIE, 1960; NEILSON, & GILCHRIST, 1968; MCCABE, 1985).

Normalmente, tem-se areia sendo produzida juntamente com fluidos de produção, o que causa uma grande preocupação para a indústria de petróleo e gás. A introdução de partículas no sistema causa uma variedade de problemas no sistema (PARSI *et al.*, 2014).

3.3.1. FATORES QUE INFLUENCIAM A EROSÃO

As áreas fundamentais a serem consideradas no estudo dos fatores que influenciam a erosão são principalmente a natureza das partículas sólidas e as propriedades do material alvo.

3.3.1.1. PARTÍCULAS SÓLIDAS

Algumas propriedades das partículas precisam ser analisadas devido à influência significativa que exercem sobre a erosão. Existem diferentes equações para correlacionar a erosão com as propriedades das partículas (forma, tamanho, material, densidade, dureza, etc) e informações de impacto de partículas (PARSI *et al.*, 2014).

Alguns autores (GANDHI, 2002; GANDHI, 2004; DESALE *et al.*, 2009) propuseram uma relação entre a taxa de erosão e o tamanho da partícula que tem sido utilizada em muitas pesquisas, Equação (12):

$$\text{Taxa de Erosão} = (\text{Tamanho da Partícula})^n \quad (12)$$

O valor de n pode variar entre 0,3 e 2, dependendo das diferenças nas propriedades do material, condições experimentais, tamanho da partícula e distribuição de tamanhos.

O tamanho da partícula influencia a magnitude da erosão e este efeito está associado ao fato de que partículas maiores apresentam maiores energias cinéticas se elas atingirem um alvo com a mesma velocidade de partículas menores (PARSI *et al.*, 2014).

CLARK (1991) avaliou o efeito do tamanho de partícula no dano causado à superfície alvo e da velocidade de impacto através da observação da superfície após o impacto das partículas. Segundo CLARK (1991), o dano causado na superfície e a velocidade de impacto diminuem acentuadamente com a diminuição do tamanho das partículas. Em geral, grãos menores de areia fazem com o que as taxas de erosão sejam menores também, pois apresentam uma menor energia cinética e força de impacto para causar danos à superfície. No entanto, outras propriedades também podem afetar a erosividade, tais como: a densidade, a forma e a dureza das partículas. Mas, em geral, grãos maiores de areia causam maiores danos de erosão quando comparados a partículas menores com essas mesmas características (PARSI *et al.*, 2014).

A erosão de partículas pequenas pode ser influenciada pelas interações entre as partículas quando o número de partículas aumenta significativamente e seu tamanho se aproxima de zero (PARSI *et al.*, 2014). Segundo CLARK (1992), o efeito das interações partícula-partícula pode ser observado quando a concentração vai acima de 5% em peso de areia para suspensões em água. Porém, quando as concentrações em peso de areia em água são menores que 0,25%, as partículas não interferem umas com as outras (HUMPHREY, 1990).

De acordo com STACK & PUNGWIWAT (1999), o desgaste causado pelo tamanho da partícula varia de acordo com a forma das partículas e a velocidade de impacto e isto está associado aos efeitos dinâmicos que fornecem um comportamento complexo da suspensão de partículas de tamanhos diferentes.

A Figura 15 mostra valores da taxa de erosão para diferentes tamanhos de partículas (0 a 200 μm) para ângulos de impacto de 90°. Nota-se que a taxa de erosão é quase independente de tamanhos de partícula quando as partículas são maiores do que aproximadamente 100 μm .

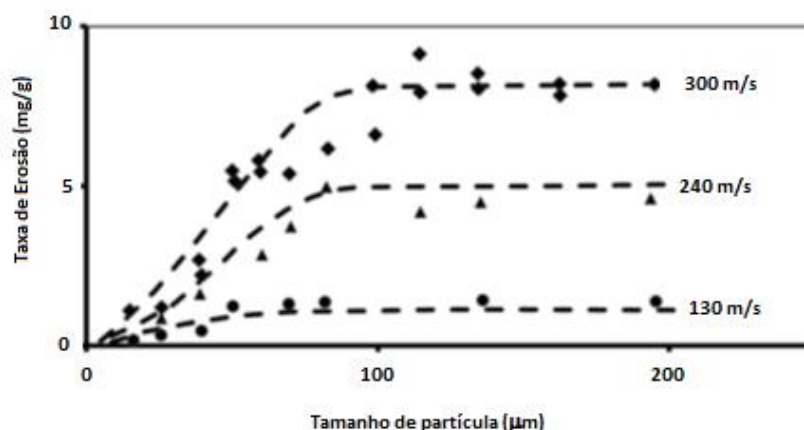


Figura 15: Taxa de Erosão para diferentes tamanhos de partícula e velocidades de impacto (PARSI *et al.*, 2014 – Adaptada)

A forma das partículas tem uma grande influência sobre a magnitude da erosão. Muitos estudos relataram que a taxa de erosão é significativamente elevada em materiais metálicos quando partículas angulares são lançadas contra a superfície em vez de partículas esféricas. Isso está associado ao fato que partículas arredondadas produzem menor deformação localizada. Com isso, mais impactos são necessários para remover cada fragmento de detrito da superfície. Assim, o ângulo de impacto que fornece a erosão máxima dependerá da forma da partícula e da angulosidade das partículas (SUNDARARAJAM *et al.*, 1997).

Além disso, a influência da composição e da dureza das partículas também foram estudadas. LEVY & CHIK (1983) avaliaram esses efeitos sobre a taxa de erosão de aço carbono. Eles usaram cinco partículas frágeis diferentes, com forma angular e tamanho entre 180 e 250 μ m para colidir com o aço em dois ângulos diferentes (30° e 90°). Os resultados mostraram que a taxa de erosão foi baixa quando partículas macias (calcita e apatita) foram usadas para atingir o aço. A apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$) apresenta dureza superior à calcita (CaCO_3), causando uma erosão um pouco maior do que a erosão proveniente de partículas de calcita. De acordo com HUTCHINGS (1992), quando as partículas angulares atingem um alvo macio, o material irá deformar-se plasticamente e danos por erosão tendem a diminuir com a dureza do material.

3.3.1.2. MATERIAL ALVO

O ângulo de impacto das partículas é um fator muito importante, pois representa o ângulo entre o material alvo e a trajetória das partículas.

Alguns estudos sugerem que a dependência da taxa de erosão com o ângulo de impacto é, em grande parte, determinada pela natureza do material alvo. Materiais dúcteis, tais como metais e ligas, apresentam um máximo da taxa de erosão em ângulos de impacto intermediários (15° e 30°), como mostrado na Figura 16. Por outro lado, para materiais frágeis, tal como o vidro, a taxa de erosão é máxima no ângulo de impacto normal (90°), com a taxa de declínio constante com a diminuição do ângulo de impacto (SUNDARARAJAM *et al.*, 1997).

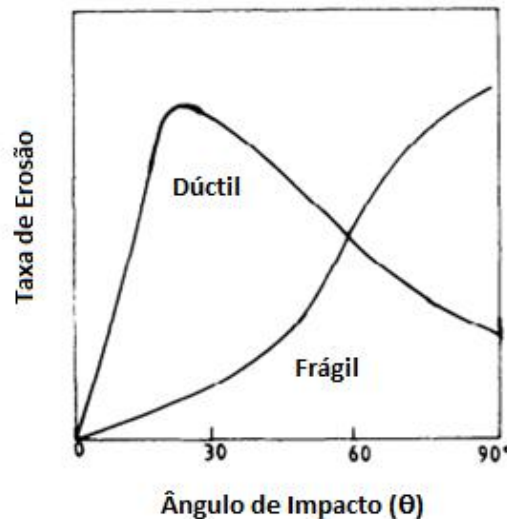


Figura 16: Influência do ângulo de impacto na taxa de erosão de materiais dúcteis e frágeis (SUNDARARAJAM *et al.*, 1997 – Adaptada)

3.4. CORROSÃO-EROSÃO

A corrosão-erosão está recebendo maior atenção por causa da sua natureza destrutiva e ao fato deste regime de degradação ser cada vez mais comum devido à crescente severidade das condições atribuídas à exploração de poços mais profundos e ao envelhecimento dos poços com taxas de produção de areia mais altas. Além disso, a tendência de operar com pequenas quantidades de areia no sistema está se tornando cada vez mais comum (HU *et al.*, 2011b).

Existem muitas técnicas que podem ser usadas para estudar a corrosão-erosão. Os três tipos mais comuns utilizados em laboratório para simular a corrosão-erosão em campo são: *jet impingement*, *flow loop* e *rotating cage* (KUNG & MORELLO, 2013).

3.4.1. DEFINIÇÃO

O processo de corrosão-erosão é definido como o aumento da taxa de corrosão devido ao choque de partículas contidas em um fluido em uma superfície sólida, como resultado do fluxo do fluido sobre a superfície. Essas partículas podem ser sólidas em um líquido, gotas de líquido em um gás ou partículas sólidas em um gás (EFIRD *et al.*, 1993).

A perda de material provocada pelo fluxo do fluido (na presença ou ausência de partículas sólidas) pode danificar ambas as camadas de superfícies (filme passivo ou produto de corrosão) e o metal base (HU *et al.*, 2011b). Assim sendo, o processo de corrosão-erosão resulta de uma ação combinada entre a erosão mecânica e a corrosão.

A corrosão acelerada por erosão mecânica é mais severa em meios bi ou multifásicos. Nas correntes de produção de um sistema de óleo e gás é comum se encontrar areia e, quando se tem uma velocidade do fluxo relativamente alta, esta areia pode erodir as tubulações e/ou válvulas (SHADLEY *et al.*, 1996). Esse tipo de corrosão ocorre mais intensamente onde se tem limitações ou desvios de fluxo, tais como cotovelos, curvas e ejetores de vapor (GENTIL, 2003).

Para serem feitas previsões do efeito da corrosão-erosão na superfície de metais, deve-se levar em consideração algumas variáveis que afetam tanto os mecanismos de corrosão quanto os de erosão (RINCON *et al.*, 2006), incluindo as características da partícula sólida (massa, dureza, densidade, tamanho, forma, velocidade e ângulo de impacto), as características do material a ser testado (dureza, estrutura metalográfica, resistência, ductilidade e tenacidade) e as características do meio, tais como: composição, velocidade do fluxo, pH e temperatura (YANG & CHENG, 2012).

3.4.2. EFEITO SINÉRGICO

Em sistemas de fluxo contendo partículas sólidas, observa-se que uma pequena quantidade de areia pode elevar a taxa de corrosão. Isso está associado aos significantes efeitos interativos entre a corrosão e a erosão, muitas vezes chamado de efeito sinérgico ou adicional dependendo do autor e da definição da interação (HU *et al.*, 2013). Esse sinergismo não está ainda entendido de forma clara em função da lacuna de conhecimento existente sobre as cinéticas dos dois processos em separado, devendo ser avaliados os efeitos das características das partículas de areia e da velocidade do fluido.

Em várias circunstâncias, os efeitos da sinergia demonstraram contribuir para mais de 50% do dano geral em ambientes específicos (HU *et al.*, 2011a).

Os mecanismos associados à degradação total do material devido à corrosão-erosão são muitas vezes considerados como uma combinação dos seguintes processos (NEVILLE & WANG, 2009; YANG & CHENG, 2012):

- dissolução química, que pode ser acelerada pelo aumento da transferência de massa na superfície.

- erosão mecânica causada pelo fluxo do fluido e/ou impacto das partículas na parede do tubo.

- corrosão eletroquímica devido à erosão (efeito adicional)

- erosão mecânica devido à corrosão (efeito sinérgico)

Nota-se que a perda de massa total resultante de um processo de corrosão-erosão é superior à soma das perdas obtidas pela erosão e corrosão puras (GUO, 2005).

Assim sendo, a perda de massa total, tende a ser dividida em quatro fatores:

$$TML = E + C + dE_C + dC_E \quad (13)$$

onde TML é a perda de massa total, E é a erosão pura na ausência de qualquer corrosão e C é a corrosão na ausência de qualquer erosão. dC_E é o efeito da erosão na corrosão (muitas vezes referido como efeito aditivo) e dE_C é o efeito da corrosão na erosão (geralmente denominado efeito sinérgico) (NEVILLE & WANG, 2009a).

Logo, com o uso da Equação (13), pode-se obter as contribuições tanto das componentes da erosão ($E + dE_C$) quanto da corrosão ($C + dC_E$).

Segundo YANG & CHENG (2012), a interação entre a erosão e a corrosão pode ser ilustrada através de faixas de valores na qual a razão entre elas ($(E + dE_C)/(C + dC_E)$) está contida, sendo quatro regimes apresentados. A partir daí, pode-se observar qual é o efeito dominante. Se a razão $(E + dE_C)/(C + dC_E) \leq 0,1$, então a corrosão é dominante. Se $0,1 < (E + dE_C)/(C + dC_E) \leq 1$, tem-se a chamada corrosão-erosão. Quando $1 < (E + dE_C)/(C + dC_E) \leq 10$ a erosão-corrosão é observada e se $(E + dE_C)/(C + dC_E) > 10$ a erosão é dominante.

Além disso, o efeito do sinergismo da corrosão na erosão, os efeitos adicionais da erosão na corrosão e os efeitos combinados entre eles podem também ser qualitativamente avaliados pelas seguintes relações (YANG & CHENG, 2012):

$dE_C / E \leq 1$: Efeito Sinérgico Baixo

$1 < dE_C / E \leq 10$: Efeito Sinérgico Médio

$dE_C/E > 10$: Efeito Sinérgico Alto

$dC_E/C \leq 1$: Efeito Adicional Baixo

$1 < dC_E/C \leq 10$: Efeito Adicional Médio

$dC_E/C > 10$: Efeito Adicional Alto

3.4.3. EFEITO DAS VARIÁVEIS DO SISTEMA

É importante avaliar a corrosividade do meio, pois em um meio contendo água e areia, produzida a partir de poços, tem-se a combinação de água, dióxido de carbono e sais contendo íons Cl^- , HCO_3^- e SO_4^{2-} que criam um meio altamente corrosivo para o equipamento usado para transporte desse fluido (HU *et al.*, 2011b). Neste meio, pode haver a formação de um filme de carbonato de ferro ($FeCO_3$) sobre a superfície do aço carbono, protegendo-o ou não da corrosão por CO_2 . Isto irá depender das condições de fluxo e tamanho das partículas de areia (SHIRAZI *et al.*, 1996).

Um aumento na corrosividade do meio pode ter um efeito significativo no processo de corrosão-erosão através do aumento da componente de corrosão, que consequentemente irá aumentar a componente de erosão. Na corrosão por CO_2 , sabe-se que o aumento da pressão parcial de CO_2 ou a diminuição do pH da solução aumenta a taxa de corrosão. Isso também pode ser aplicável ao processo de corrosão-erosão, pois a componente de corrosão irá aumentar a taxa de erosão, acelerando a dissolução do material (KERMANI & MORSHED, 2003).

A temperatura pode afetar a corrosão-erosão de duas maneiras. Primeiramente, o aumento da temperatura irá promover um significativo aumento na transferência de carga e na cinética de corrosão para o aço X65 (HU & NEVILLE, 2008). Além disso, a densidade e viscosidade do meio podem diminuir à medida que se tem o aumento da temperatura, ocasionando uma intensidade alta da turbulência, uma maior velocidade da partícula e, com isso, uma maior componente de erosão (JAMES, 1997).

Além disso, a temperatura pode afetar na formação do filme protetor. No estudo de HU *et al.*, 2013, observa-se que a taxa de corrosão diminui a medida que a temperatura aumenta para três tipos de filmes formados: carbeto de ferro (Fe_3C), carbonato de ferro ($FeCO_3$) e carbeto de ferro + carbonato de ferro ($Fe_3C + FeCO_3$).

Os resultados mostraram que as superfícies do material com todos os diferentes filmes exibiram uma alta taxa de corrosão inicial devido à corrosão induzida por fluxo e permaneceu constante por 30 min numa velocidade de fluxo de 7 m/s com 100 mg/L de areia comparada com as condições estáticas. O fluxo pode destruir localmente os filmes, resultando em um ataque localizado, quando o filme de corrosão apresenta pobre aderência com a superfície. Além disso, altas velocidades de fluxo podem transportar espécies catódicas em direção à superfície e remover íons Fe^{2+} para longe da superfície do aço, resultando em uma menor concentração e, portanto, menor saturação.

SHIRAZI *et al.* (1996) estudaram a corrosão-erosão de corpos de prova de aços carbono em meios saturados de CO_2 e com a presença de partículas de areia em um líquido de escoamento. Para tal ensaio, utilizaram um equipamento definido como *Miniloop*, como esquematizado na Figura 17. A solução de teste foi saturada com CO_2 em um reservatório e circulada no sistema utilizando-se uma bomba. Nenhum gás circulou no *Miniloop* e a pressão parcial de CO_2 foi mantida no reservatório para saturar a solução com CO_2 .

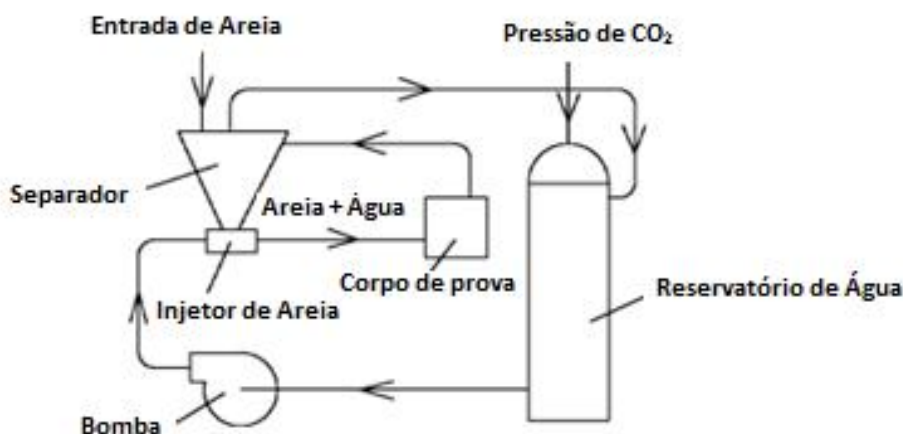


Figura 17: Esquema Miniloop (SHIRAZI *et al.*, 1996 - Adaptada)

A partir dos ensaios realizados, pode-se observar três padrões de corrosão-erosão quando a areia foi introduzida ao sistema. Se as condições de erosão da areia são severas, a ação da areia evita a formação de uma camada protetora de FeCO_3 na superfície do material. Sem a camada protetora, o metal é corroído uniformemente na superfície da amostra. Em baixas velocidades, alto pH e altas temperaturas, a camada protetora de carbonato de ferro (FeCO_3) é formada sobre toda a superfície do corpo de prova e a taxa de corrosão é muito baixa. Em condições similares, porém com altas

velocidades de fluxo, as partículas sólidas removeram ou evitaram a formação da camada protetora na maior parte do cotovelo. Para velocidades intermediárias, um comportamento misto foi observado: grandes regiões da superfície do corpo de prova foram cobertas pela camada protetora enquanto que em algumas outras áreas localizadas, o impacto das partículas sólidas evitou a formação da camada. Nessas regiões, observou-se corrosão localizada com altas taxas de penetração na parede. A Figura 18 mostra os ataques observados em diferentes condições.

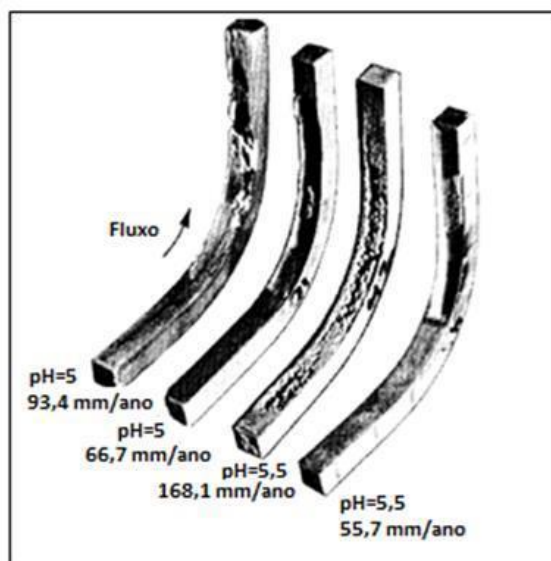


Figura 18: Fotografia das seções dos corpos de prova de aço carbono mostrando os tipos de corrosão observados nos ensaios no Miniloop (SHIRAZI *et al.*, 1996 - Adaptada)

RINCON *et al.* (2006) estudaram a corrosão-erosão de aços carbono sob fluxo multifásico com o objetivo de definir os limites de serviços seguros quando CO₂ e pequenas quantidades de partículas sólidas estão envolvidas. Para isso, eles utilizaram um sistema de circuito fechado multifásico (gás-líquido-areia) e avaliaram o efeito da areia na corrosão-erosão do aço carbono sob condições com/sem formação de filme protetor, através da variação de alguns parâmetros. Tais parâmetros estão relacionados com as condições do meio, do fluxo e das partículas utilizadas. De acordo com o estudo, a presença de areia aumentou a taxa de corrosão em todos os casos quando comparado às condições sem areia. O grau pela qual a areia influenciou a taxa de corrosão dependeu da formação ou não de um filme de carbonato de ferro na superfície das amostras.

Em condições sem nenhuma formação de filme, altas taxas de corrosão foram observadas, com uma média até cerca de 63,5 mm/ano. Nenhum filme protetor foi

observado nesses ensaios, por isso uma alta taxa de corrosão uniforme pôde ser observada.

Para condições onde se teve formação de filme, uma camada escura foi formada em toda a superfície do corpo de prova, com taxas de corrosão abaixo de 1mm/ano e algumas vezes menor que 0,13 mm/ano. Entretanto, os efeitos da areia na morfologia final do filme, o padrão de corrosão-erosão e as taxas de corrosão-erosão resultantes de condições de formação de filme precisam ser avaliados com corpos de prova expostos ao fluxo de areia por períodos mais longos.

Em condições de ataque localizado, não foi observado formação de filme nas curvas da amostra onde as partículas colidiram, ou seja, nas regiões onde as condições hidrodinâmicas são mais severas. Entretanto, nas extremidades da amostra foi possível observar alguma formação de camada protetora, o que fez com que essas regiões adquirissem alguma proteção. A taxa de corrosão média foi de cerca de 7,4 mm/ano, maior do que para condições onde ocorreu a formação de uma camada protetora e menor do que para condições onde não ocorreu a formação da camada.

ADDIS *et al.* (2008) analisaram o efeito da corrosão-erosão do aço carbono sob fluxo turbulento através da utilização de uma seção teste composta por três alterações no fluxo: constrição, protusão e expansão, como mostrado na Figura 19.

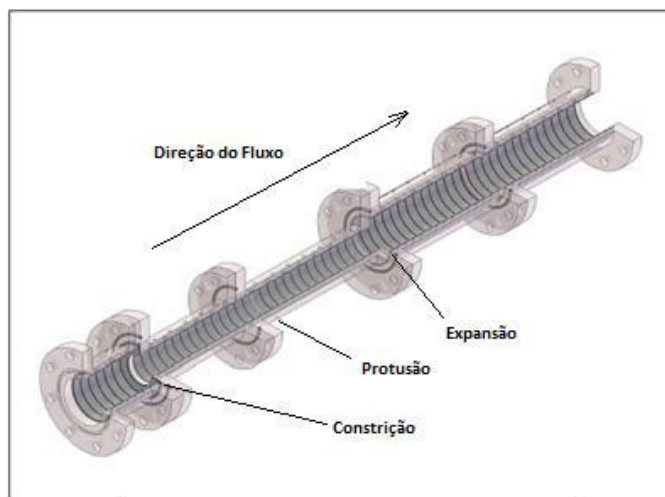


Figura 19: Vista em corte de seção de teste que mostra as perturbações do fluxo (ADDIS *et al.* 2008 – Adaptada)

Os resultados mostraram que altas concentrações de sal reduzem a intensidade da corrosão quando se passa de 1% para 10%p NaCl. Este efeito foi encontrado em outros estudos e concluiu-se que a redução das taxas de corrosão em concentrações mais elevadas de NaCl vem das alterações na densidade e viscosidade que afetam as reações de transferência de massa, através de um aumento da força

iônica que reduz a quantidade de CO_2 dissolvido e adsorção de íons cloreto sobre a superfície do metal.

Além disso, o aumento na concentração de NaCl também afetou as taxas de erosão. As taxas de erosão em meios contendo 1 ou 2% em peso de areia e 10% em peso de NaCl não apresentaram grande diferença. Porém, quando uma concentração menor de NaCl (1%) foi utilizada, as taxas de erosão em meios contendo 1% de areia foram significativamente menores do que em meios contendo 2% de areia. Essa redução na taxa de erosão está relacionada ao aumento na densidade e viscosidade do fluido, pois o aumento desses parâmetros causa uma maior força de arrasto sobre as partículas e também reduz a turbulência do fluxo.

KUNG & MORELLO (2013) estudaram o comportamento de corrosão-erosão do aço carbono em um meio contendo óleo e areia com a técnica do *rotating cage*, com o objetivo de entender a influência das partículas sólidas nos gasodutos. Alguns fatores, tais como altos carregamentos de areia, temperatura e presença de oxigênio na linha de transporte de areia em petróleo (*oilsand*) podem promover condições muito mais severas de corrosão-erosão. Em seu estudo, foi observado que o aumento do tamanho das partículas de areia promovia um aumento na taxa de erosão. Entretanto, com o aumento na concentração total de partículas de areia, houve um menor aumento da taxa de erosão. Isto pode estar associado a interferência entre partículas e a sedimentação da areia (POSTLETHWAITE & NESIC, 1993).

No que diz respeito ao sinergismo entre corrosão-erosão, KUNG & MORELLO (2013) realizaram ensaios de corrosão pura, erosão pura e corrosão-erosão. Para os ensaios de erosão pura e corrosão-erosão foi utilizado 20% em peso de areia. Os resultados mostraram uma taxa de erosão pura de 1,48 mm/ano e taxa de corrosão pura de 2,11 mm/ano, que somadas corresponderiam a uma taxa de corrosão-erosão de 3,6 mm/ano. Porém, a taxa de corrosão-erosão determinada experimentalmente foi de 5,61 mm/ano. Pode-se notar a presença de um efeito sinérgico que faz com que se tenha um aumento de 35,6% na taxa, indicando que a corrosão-erosão combinada pode gerar uma perda de material maior do que a causada pela erosão e corrosão individualmente.

YANG & CHENG (2012) estudaram a corrosão-erosão de tubos do aço X-65 em meios contendo óleo e areia, através de um sistema de *jet impingement* utilizando medidas eletroquímicas, determinação da perda de massa e técnicas de análise da superfície. Efeitos paramétricos, incluindo a concentração de areia, velocidade do fluxo e ângulo de impacto foram determinados analisando quantitativamente as contribuições dos componentes da erosão e da corrosão na taxa de corrosão-erosão. A solução de teste para simular esses meios contém 0,02M NaHCO_3 , 0,02M NaCl,

10%p óleo de parafina mineral, 0,2%p dioctilsulfosuccinato de sódio (como agente surfactante aniônico), água deionizada ultra-pura e várias concentrações de areia de sílica com tamanho de grão médio de 200 μ m.

Os resultados mostraram que com o aumento na concentração de areia e da velocidade do fluxo, a taxa de corrosão-erosão do aço aumentou, como pode ser observado nos gráficos da Figura **20** e Figura **21**, respectivamente. Entretanto, com o aumento do ângulo de impacto, Figura **22**, observou-se uma diminuição da taxa de corrosão-erosão. Nota-se que os componentes da erosão foram os principais componentes na taxa de corrosão-erosão, enquanto que a contribuição da corrosão foi muito pouca.

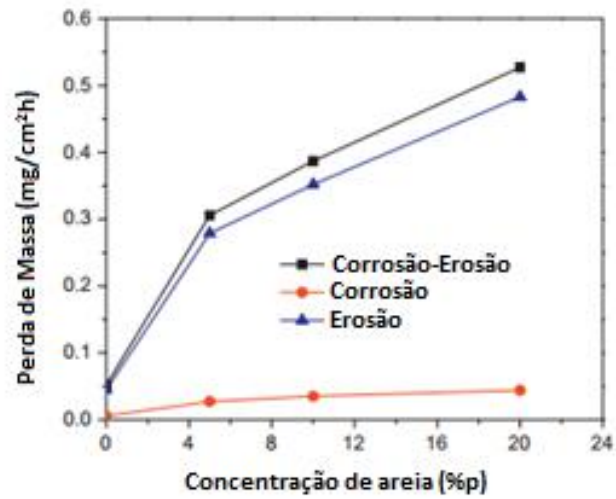


Figura 20: Perda de massa da corrosão, erosão e corrosão-erosão para diferentes concentrações de areia (velocidade de fluxo = 3m/s, ângulo de impacto = 90o) (YANG and CHENG, 2012 – Adaptada)

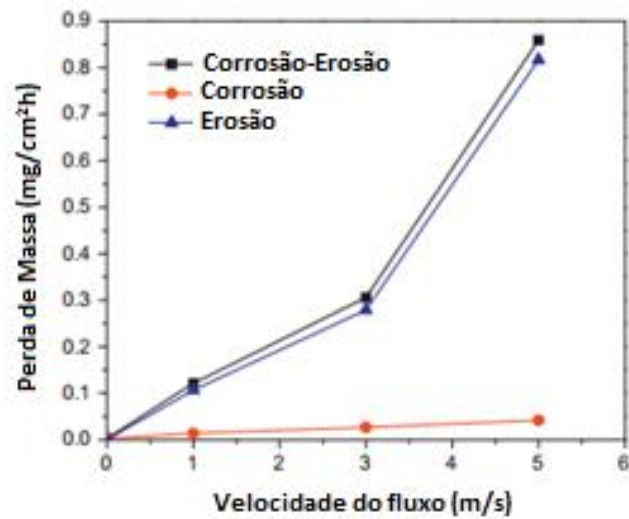


Figura 21: Perda de massa da corrosão, erosão e corrosão-erosão para diferentes velocidades de fluxo (concentração de areia = 5%p, ângulo de impacto = 90°) (YANG and CHENG, 2012 – Adaptada)

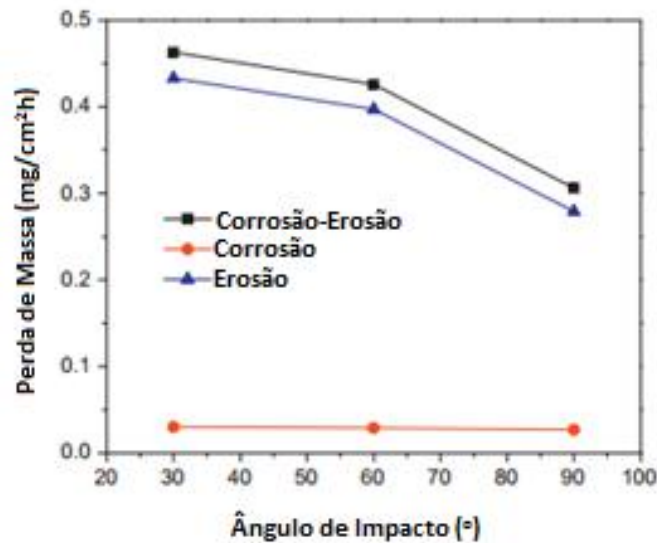


Figura 22: Perda de massa dos componentes da corrosão, erosão e corrosão-erosão para diferentes ângulos de impacto (concentração de areia = 5%p, velocidade de fluxo = 3 m/s). (YANG and CHENG, 2012 – Adaptada)

Além disso, existe um efeito significativo do potencial de eletrodo na taxa e no mecanismo de corrosão-erosão do aço. O aço foi polarizado a -150mV (ECS), 250mV (ECS) e 500mV (ECS) durante 1 h, e a densidade de corrente foi registrada. Em cada potencial, a velocidade do fluxo foi mantida a 1 m/s, 3 m/s e 5 m/s. Observa-se que, em potencial negativo (-150mV), a erosão é dominante, principalmente em altas velocidades do fluxo, como observado na Figura 23a. Com o aumento positivo do potencial aplicado, a corrosão começa a dominar o processo de degradação. E isso pode ser observado na Figura 23b, quanto maior o potencial anódico aplicado ao aço, maior é o efeito da corrosão na componente final de degradação.

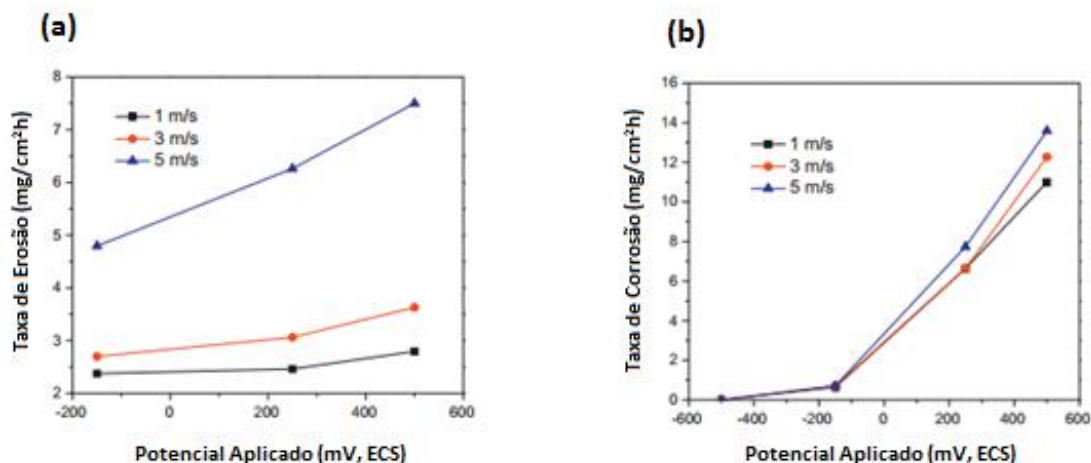


Figura 23: (a) Taxa de Erosão e (b) taxa de corrosão do aço X65 sob diferentes potenciais e velocidades de fluxo (YANG and CHENG, 2012 – Adaptada)

AKBAR *et al.* (2012) estudaram o efeito da velocidade de fluxo, areia e inibidores de corrosão no desempenho do filme de FeCO_3 formado no aço carbono X65 através da utilização de um sistema de *jet impingement* em meios saturados com CO_2 . Ensaio de pré-corrosão foram feitos para avaliar a presença de um filme protetor na superfície do aço e a taxa de corrosão média obtida após 5 horas de imersão do aço carbono X65 em uma solução NaCl 1%, pH=7 e $C_{\text{Fe}^{2+}} = 250\text{ppm}$ foi de 0,26 mm/ano. Este resultado está bem próximo ao obtido por NORDSVEEN & NESIC (2003), na qual realizou ensaio do aço carbono 1020 com o mesmo tempo de imersão e em meio contendo NaCl 1%, pH = 6,6 e $C_{\text{Fe}^{2+}} = 250\text{ ppm}$ e encontrou uma taxa de corrosão média de 0,25 mm/ano, indicando a formação de um filme protetor de FeCO_3 (espessura média de $4\mu\text{m}$) na superfície do aço X65. Além disso, quando se tem a formação do filme sobre a superfície do aço X65 pode-se observar uma redução no dano causado pela erosão-corrosão, pois, a taxa de corrosão-erosão do aço diminui de 13 mm/ano (sem filme protetor) para 7,03 mm/ano em condições de baixa energia de impacto das partículas de areia (5,2 m/s).

IGE *et al.* (2013) avaliaram a influência da tensão cisalhante e do impacto de partículas de areia na taxa de corrosão do aço carbono X65 em meios com e sem inibidor. Os ensaios foram feitos a 45°C e em meios saturados com CO_2 com a utilização de um sistema de *jetimpingement* para altas tensões cisalhantes (104 – 740 MPa). Em seu estudo, IGE *et al.* (2013), não consideraram a taxa de degradação total no sistema, ou seja, descartaram a contribuição da erosão pura e o efeito da corrosão na erosão. Os resultados mostraram que a adição de areia aumentou a taxa de

corrosão do *jet impingement* para todas as velocidades testadas (5, 10 e 15m/s), como pode ser visto na Figura 24. Além disso, identificaram uma relação linear da tensão cisalhante com a taxa de corrosão em presença de inibidores com ou sem partículas de areia.

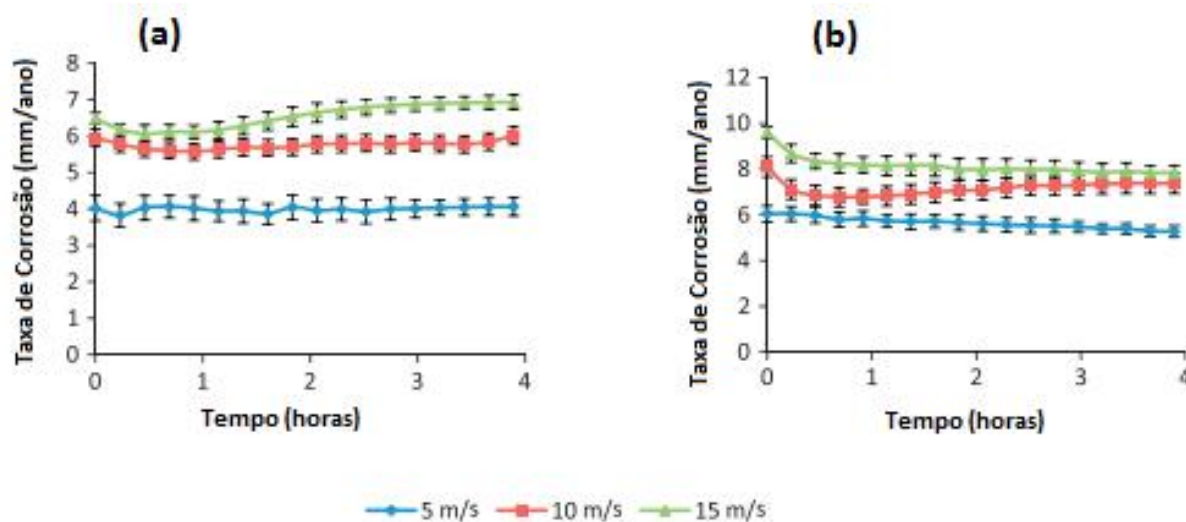


Figura 24: Taxa de corrosão em função do tempo para o aço X65 em um sistema de *jet impingement* (a) sem areia e (b) com 500mg/L de areia (IGE *et al.*, 2013)

3.4.4. JET IMPINGEMENT

O ensaio no equipamento de *jet impingement* é normalmente usado para estudar o impacto mecânico de partículas sólidas para simular de forma confiável e reproduzível as condições em alta turbulência, alta temperatura e a alta pressão, para gás, líquido e sistema multifásico turbulento. Consiste no sistema na qual o fluido é perpendicularmente projetado sobre a superfície metálica plana (PAPAVINASAM, 2000). Essa geometria é atraente devido a uma alta taxa de transferência de massa e muitos pesquisadores tem utilizado a técnica de *jet impingement* para estudar a corrosão-erosão em laboratório.

Com esse método, a taxa de corrosão obtida tem mostrado boa correlação entre o fluxo no tubo e os sistemas de operação baseados na tensão cisalhante na parede (IGE *et al.*, 2013).

Em um sistema circular de placa plana, com o eixo central do jato perpendicular a placa, existe um ponto de estagnação na interseção deste eixo com a placa, e o fluxo é assimétrico. Somente o fluxo e as propriedades do fluido no plano radial normal ao disco são considerados (Figura 25).

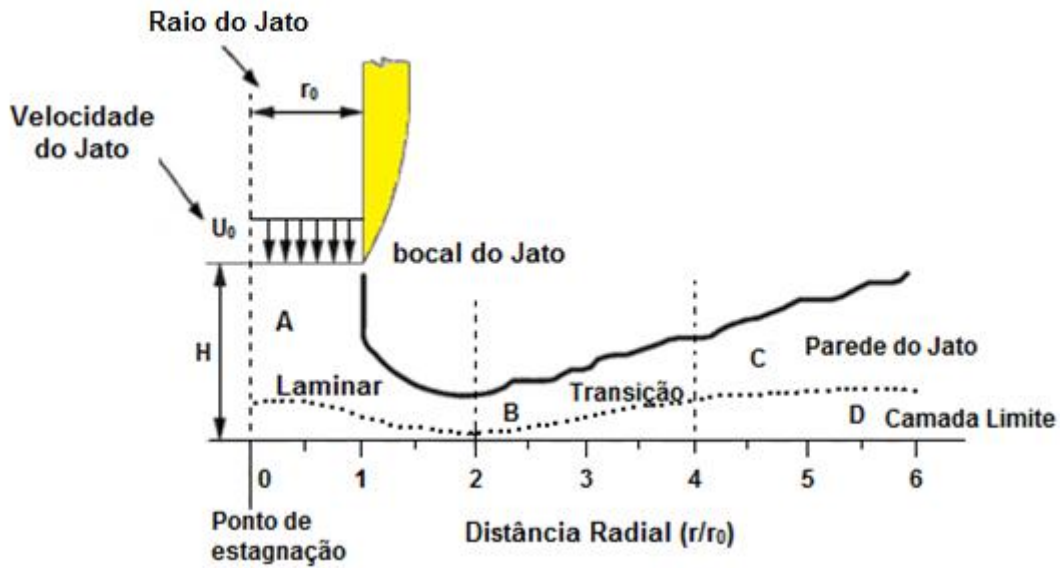


Figura 25: Representação esquemática do escoamento do fluido em um teste de *Jet Impingement* (EFIRD, 1993; ASTM G208-12, 2016 - adaptada)

A região A na Figura 25 é a zona de estagnação. O fluxo é laminar perto da placa e o componente de velocidade principal está mudando do eixo ao radial, com um ponto de estagnação no centro. A região A estende do eixo central ao ponto de máxima velocidade e espessura mínima do jato em r/r_0 igual a 2 (EFIRD, 1993). O fluxo nessa região é uniformemente acessível à transferência de massa. Nesta região, a tensão de cisalhamento é dada por (ASTM G208-12, 2016):

$$\tau_{stag} = -1,312r (\mu \rho)^{0,5} a_{jet}^{1,5} \quad (14)$$

onde: a_{jet} = constante hidrodinâmica; um valor entre 100 e 300s⁻¹ é assumido

r = raio da amostra (m)

τ_{stag} = tensão de cisalhamento do *jet impingement* na região de estagnação (N/m² ou Pa)

μ = viscosidade dinâmica (kg/m s)

ρ = densidade (kg/m³)

A região B é uma região de rápido aumento da turbulência, com o escoamento se desenvolvendo até a parede do jato. Esta região se estende radialmente até r/r_0 igual a 4. O padrão de fluxo é caracterizado pela alta turbulência, um grande gradiente de velocidade na parede do jato e uma alta tensão de cisalhamento na placa. Assim, esta região é muito interessante para estudar os efeitos do fluxo do fluido na corrosão

em áreas de alta turbulência. Nesta região, a equação para a tensão de cisalhamento na placa é (EFIRD, 1993; ASTM G208-12, 2016):

$$\tau_w = 0,179\rho U_0^2 Re^{-0,182} \left(\frac{r}{r_{jet}} \right)^{-2} \quad (15)$$

onde: τ_w = tensão de cisalhamento na região (N/m² ou Pa)

ρ = densidade (kg/m³)

U_0 = velocidade do fluido (m/s)

r_{jet} = raio do jato (m)

Re = número de Reynolds

r = raio da amostra (m)

Na Região C, ao longo da parede do jato, a velocidade do escoamento e a turbulência decaem rapidamente à medida que a espessura do jato aumenta. Esta região é matematicamente caracterizada, mas o escoamento não pode ser relacionado a outros tipos de escoamento (ex., escoamento em dutos) (EFIRD, 1993).

3.4.5. INIBIDORES PARA ALTAS TENSÕES CISALHANTES (*HIGH SHEAR INHIBITORS*)

Uma medida do efeito do fluxo é a tensão cisalhante na superfície, que representa a força da turbulência no sistema de fluxo. As condições de alta tensão de escoamento são tipicamente causadas pela alta velocidade do fluxo dos fluidos produzidos. Sob essas condições, os filmes de inibição protetores e os produtos de corrosão podem ser removidos da parede da tubulação, deixando a superfície metálica sem proteção (BARTOS & WATSON, 2000).

Existem muitos sistemas de transporte de gás, água e petróleo feitos de aço carbono que apresentam altas velocidades de fluxo e exibem alta velocidade de corrosão. Para esses sistemas, é necessário o uso de um inibidor para altas tensões de cisalhamento para prevenir a corrosão (RAMACHANDRAN *et al.*, 2011).

Os inibidores de corrosão são um dos mais importantes métodos para controle da corrosão e da corrosão-erosão de aços carbono e a eficiência dos inibidores pode ser afetada por diferentes parâmetros, tais como: temperatura, concentração de inibidor, velocidade do fluido, erosividade da areia, cátions metálicos, íons cloreto, pH e geometria do fluxo (HASSANI *et al.*, 2012).

A eficiência dos inibidores em sistemas de fluxo irá depender das intensidades dos fluxos locais, que pode ser quantificada em termos de tensão cisalhante. A Figura 26A mostra que acima de intensidades de fluxo críticas, o inibidor perde sua eficiência. Sob estas condições, a superfície do material estará sujeita a corrosão localizada induzida pelo fluxo. A Figura 26B mostra que a iniciação das intensidades críticas de fluxo pode também depender da concentração do inibidor, o que dependerá da estrutura química dos componentes dos inibidores e da formulação das misturas utilizadas (SCHMITT, 2001 apud WANG, 2007).

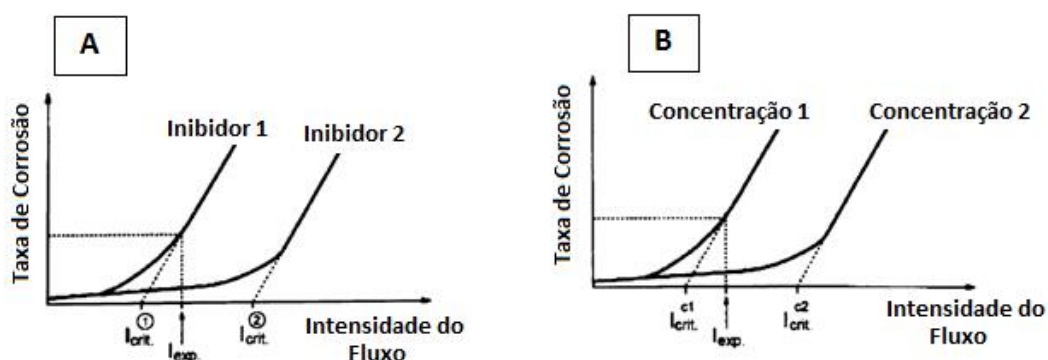


Figura 26: Efeito da intensidade do fluxo na eficiência do inibidor de corrosão (SCHMITT, 2001 apud WANG, 2007 – Adaptada)

Durante a última década, avanços significativos na inibição química permitiram aos operadores o uso de tubulação de aço carbono em instalações de petróleo e gás, onde a produção de areia é uma preocupação (BARKER *et al.*, 2015).

A ação do inibidor pode envolver tanto a redução da perda de metal durante o impacto das partículas na superfície quanto o retardamento da corrosão ativa. Estudos anteriores têm mostrado que os inibidores de corrosão que diminuem a corrosão-erosão do aço carbono em ambientes contendo CO_2 também podem atuar como inibidores de corrosão, sem areia, através da adsorção à superfície de metal (RAMACHANDRAN *et al.*, 2005). Porém, pelo fato da areia diminuir a eficiência do inibidor, eleva a concentração de inibidor que é necessária para uma ótima eficiência (HASSANI *et al.*, 2012).

A capacidade destes produtos químicos em reduzir tanto as reações de corrosão eletroquímica quanto os danos mecânicos causados pelo impacto das partículas tem sido bem estudada, mas os mecanismos subjacentes têm sido objeto de pouca atenção (BARKER *et al.*, 2015). Entretanto, a presença de inibidores, segundo CHOKSHI *et al.* (2005), pode diminuir o crescimento do filme de $FeCO_3$

devido a baixa concentração de Fe^{2+} próxima a superfície do metal e/ou as propriedades de inibição do inibidor de corrosão.

Segundo RAMACHANDRAN *et al.* (2003), os inibidores podem afetar tanto a superfície do metal quanto a partícula de areia. Para analisar o efeito do inibidor na superfície do metal, colocou-se previamente o metal em uma solução de inibidor, por um tempo determinado, antes da realização do ensaio. O efeito do inibidor sobre as partículas de areia foi avaliado através da utilização da areia adsorvida no inibidor, ou seja, a areia é mantida por um tempo determinado em uma solução de inibidor, separada da solução e utilizada posteriormente no ensaio.

Um fator importante que deve ser levado em consideração é que grandes quantidades de inibidores de corrosão podem ser perdidas da solução teste devido a adsorção do inibidor sobre as superfícies das partículas de areia. Porém este efeito só se torna significativo para elevadas concentrações de areia e para partículas de tamanhos pequenos, especialmente para partículas em solução contendo óleo (MCMAHON *et al.*, 2005). Além disso, RAMACHANDRAN *et al.* (2005) mostraram que o efeito de perda de inibidor causado pela adsorção da areia é pequeno para os inibidores de corrosão industriais utilizados sob condições de campo.

TUMMALA *et al.* (2009) mostraram que os inibidores que são eficazes em uma solução salina saturada com CO_2 estática não são necessariamente eficazes sob as condições de corrosão-erosão. Portanto, as interações das partículas de areia com os inibidores químicos em poços de petróleo e gás irão depender de alguns parâmetros, tais como: características dos inibidores, erosividade e corrosividade do sistema.

Uma combinação de medições gravimétricas, eletroquímicas *in situ* e profilometria de superfície tem permitido que os inibidores sejam avaliados com base em diferentes parâmetros, ou seja, perda de massa, comportamento da corrosão e profundidade total de penetração (BARKER *et al.*, 2015).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO AÇO UTILIZADO

O aço carbono (API 5L X65) que foi utilizado nesse trabalho foi recebido na forma de discos de 25mm de diâmetro e 6mm de espessura. A composição química nominal desse aço está descrita na Tabela 4.

Tabela 4: Composição Química Nominal do Aço Carbono X65 utilizado (BARKER *et al.* 2015)

Elementos Químicos	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
Teor (%)	0,120	0,210	0,960	0,019	0,003	0,060	0,030	0,090	0,035

Para a preparação da superfície para a análise metalográfica, a amostra foi lixada em papéis abrasivos de carbetto de silício até a granulometria de 1200 mesh e polida com pasta de diamante de 3 μ m e 0,25 μ m. Em seguida, fez-se o ataque da amostra com reagente Nital 2% (2ml HNO₃ + 98ml Álcool Etílico) para que a microestrutura fosse revelada. Após o ataque, a amostra foi lavada com água destilada, depois álcool, e seca com ar quente. Para as observações microscópicas utilizou-se um Microscópio Óptico. A Figura 27 apresenta a micrografia para o aço API 5L X65.

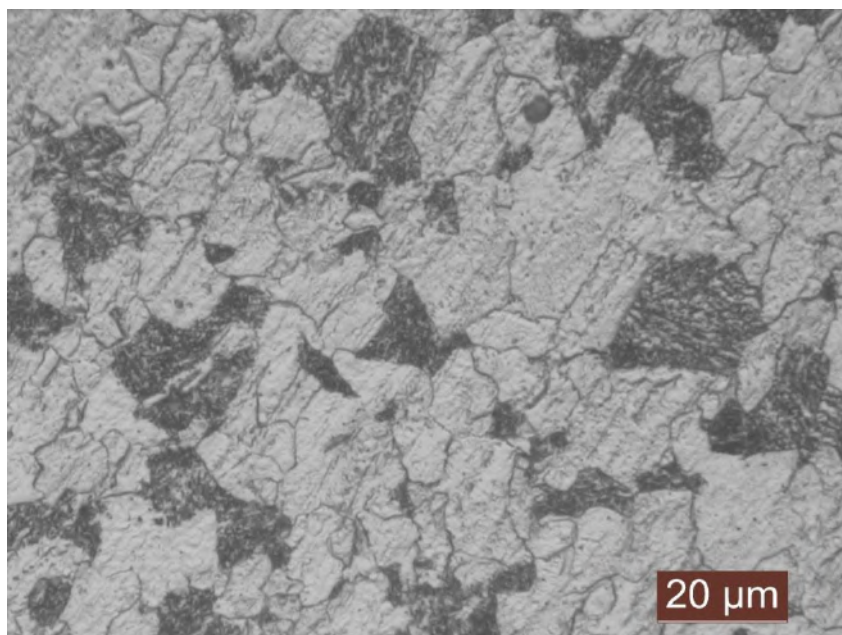


Figura 27: Micrografia do aço carbono X65

A análise metalográfica mostrou que o aço apresentou uma microestrutura ferrítica-perlítica, onde a região clara é a matriz de ferrita, enquanto que as regiões mais escuras são formadas por perlita.

Segundo GODOY (2008), no aço X65 laminado por processo de laminação controlada termomecanicamente, pode-se perceber uma predominância da estrutura de ferrita poligonal, ferrita acircular e o bandeamento de perlita na direção de laminação.

FRAGIEL *et al.* (2005) avaliaram as microestruturas de aços X65 com diferentes composições em um microscópio eletrônico de varredura. Os resultados mostraram que todos os aços avaliados apresentam uma microestrutura formada por ferrita e perlita e os tamanhos dos grãos são similares em todas as amostras, com o tamanho máximo de aproximadamente 10 μm .

4.2. CORPOS DE PROVA

4.2.1. ELETROQUÍMICOS

Para os ensaios eletroquímicos, os eletrodos de trabalho foram usinados de forma a se obter superfícies com aproximadamente 4,9 cm^2 , sendo em seguida,

soldados em um fio de cobre para promover o contato elétrico entre o corpo de prova e o potenciostato e embutidos em resina. Antes de cada ensaio, a superfície do eletrodo de trabalho foi lixada até lixa 1200 mesh, lavada com álcool etílico e seca com ar comprimido. A Figura 28 mostra o corpo de prova utilizado nos ensaios eletroquímicos. Além do eletrodo de trabalho, para montagem dos ensaios eletroquímicos, foi utilizado um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl).



Figura 28: Corpos de prova de aço API 5L X65 utilizados como eletrodo de trabalho nos ensaios eletroquímicos

4.2.2. GRAVIMÉTRICOS

Os corpos de prova para ensaio de perda de massa têm 6mm de espessura e foram retirados de uma seção de uma barra de 4,9 cm² de área, com diâmetro de 25mm, como mostra a Figura 29. Antes de cada ensaio, os corpos de prova foram lixados até lixa 1200 mesh, lavados com álcool etílico e pesados em balança analítica com precisão de 0,001g.

Após o término de cada ensaio, as amostras foram limpas com Solução de Clark, lavadas com álcool, secas com jato de ar quente e pesadas novamente em balança analítica.

Nos ensaios com uso de filme de FeCO₃, as amostras foram pesadas em balança analítica logo após a formação da camada protetora. Após o término de cada ensaio de corrosão-erosão as amostras foram lavadas com álcool etílico e pesadas novamente em balança analítica. Nesse caso a perda de massa está associada ao substrato e ao filme de FeCO₃.

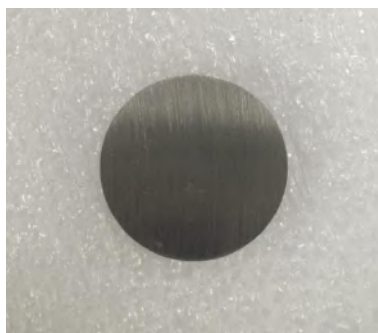


Figura 29: Corpo de prova do aço API 5L X65 utilizado como coupon nos ensaios de perda de massa

4.3. SOLUÇÃO UTILIZADA NOS ENSAIOS

Para os ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão utilizou-se uma solução salina 3,5% NaCl saturada com CO_2 , pH=3,8. O borbulhamento com CO_2 foi mantido durante todo o ensaio.

Para os ensaios de pré-formação do filme de carbonato de ferro utilizou-se uma solução salina 1,5% NaCl saturada com CO_2 e com pH ajustado para 6,6 com o uso de NaHCO_3 a 60°C.

4.4. ENSAIOS REALIZADOS

Todos os ensaios foram realizados em triplicata e devido à boa reprodutibilidade entre as medidas e estabilidade do sistema em estudo, apenas uma das curvas foi representada nos gráficos.

4.4.1. ENSAIOS DE CORROSÃO INDUZIDA POR FLUXO

Para a avaliação da corrosão induzida por fluxo, os ensaios foram realizados em meio contendo 3,5% NaCl saturado com CO_2 e velocidade de fluxo de 15m/s em duas temperaturas, ambiente e 60°C. Nesses ensaios, tem-se apenas a recirculação da solução salina no sistema de *jet impingement* atingindo a superfície da amostra a um ângulo de 90°. Nenhuma partícula sólida foi introduzida no sistema. O objetivo desses ensaios foi avaliar a componente da corrosão em um sistema de fluxo através do uso de medidas eletroquímicas.

4.4.2. ENSAIOS DE CORROSÃO-EROSÃO

Nos ensaios de corrosão-erosão, foram utilizadas as mesmas condições dos ensaios de corrosão induzida por fluxo, porém com o acréscimo de 1000mg/L de areia ao sistema minutos antes do início de cada ensaio, fazendo com que a mistura de solução salina e partículas sólidas recirculassem no sistema de *jet impingement* atingindo a superfície da amostra a um ângulo de 90°. O objetivo desses ensaios foi analisar tanto a influência da corrosão como da erosão mecânica, devido ao impacto das partículas na superfície do metal. Para isso, utilizaram-se medidas eletroquímicas e gravimétricas.

4.4.3. ENSAIOS DE PRÉ-FORMAÇÃO DE FILME DE CARBONATO DE FERRO NA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS

Para a formação e crescimento de um filme de carbonato de ferro (FeCO_3) como produto de corrosão sobre a superfície do aço foram testadas duas técnicas diferentes em ambientes com CO_2 . A primeira foi através da imersão das amostras em solução 1,5% NaCl, 60°C e pH ajustado para 6,6 durante 48h em uma célula de vidro. Na segunda, as amostras foram colocadas em autoclave e imersas em solução 1,5% NaCl, 60°C, 30bar e pH ajustado para 6,6 durante 48h.

Após formação do filme, as amostras foram rinsadas com álcool etílico, secas com jato de ar comprimido e armazenadas no dessecador a vácuo.

Para a caracterização morfológica do filme de FeCO_3 , as amostras foram levadas ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) no qual a superfície e a seção transversal da amostra foram analisadas. A observação da superfície da amostra consistiu na análise da caracterização do depósito e sua homogeneidade. Já a observação da seção transversal consistiu na análise do perfil do filme, assim como avaliação da sua espessura.

4.4.4. ENSAIOS COMPLEMENTARES – ESTÁTICOS

Alguns ensaios estáticos foram necessários para avaliar a permanência do filme de carbonato de ferro (FeCO_3) e a interferência do mesmo na atuação do inibidor de corrosão em ensaios de longa duração (48h), sem a presença de fluxo e partículas sólidas.

4.5. CARACTERÍSTICAS DO INIBIDOR DE CORROSÃO UTILIZADO NOS ENSAIOS DE CORROSÃO INDUZIDA POR FLUXO E CORROSÃO-EROSÃO

Em alguns ensaios, utilizou-se um inibidor de corrosão como forma de mitigar a corrosão e possivelmente a erosão. Para isso, um inibidor comercial para altas tensões cisalhantes, solúvel em água, foi utilizado nesse estudo em uma concentração de 100 ppm.

A composição desse inibidor é baseada em 2-butoxietanol, compostos de quaternário de amônio (CQA) e aminas.

O inibidor foi adicionado ao sistema após iniciada a recirculação da solução utilizando uma bomba centrífuga, garantindo a total mistura do inibidor no sistema. O potencial de circuito aberto do aço foi medido após 5 minutos da introdução do inibidor ou seja, após a estabilização do sistema.

4.6. CARACTERÍSTICAS DAS PARTÍCULAS DE AREIA UTILIZADAS NOS ENSAIOS DE CORROSÃO-EROSÃO

Para os ensaios de corrosão-erosão, foi utilizada uma concentração de 1000mg/L de areia.

As partículas de areia apresentam um diâmetro médio de 250 μm , como pode ser observado na Figura 30. A cada novo ensaio de corrosão-erosão, uma nova amostra de areia foi utilizada.

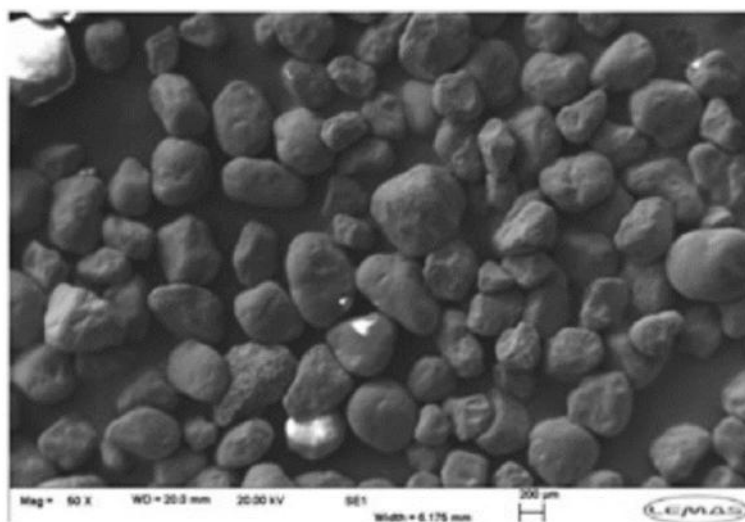


Figura 30: Imagem obtida por MEV das partículas de areia (HST60) utilizadas nesse estudo

4.7. DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS (SETUP 1 E SETUP 2) E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.7.1. SETUP 1 - (UNIVERSIDADE DE LEEDS – REINO UNIDO)

4.7.1.1. APRESENTAÇÃO E PROCEDIMENTO PRÉ-ENSAIO

Inicialmente, para realização dos ensaios desse estudo, foi utilizado um equipamento de *jet impingement* identificado como SETUP 1. Um esquema desse equipamento está representado na Figura 31. A corrosão foi monitorada empregando-se técnicas eletroquímicas e medidas de perda de massa.

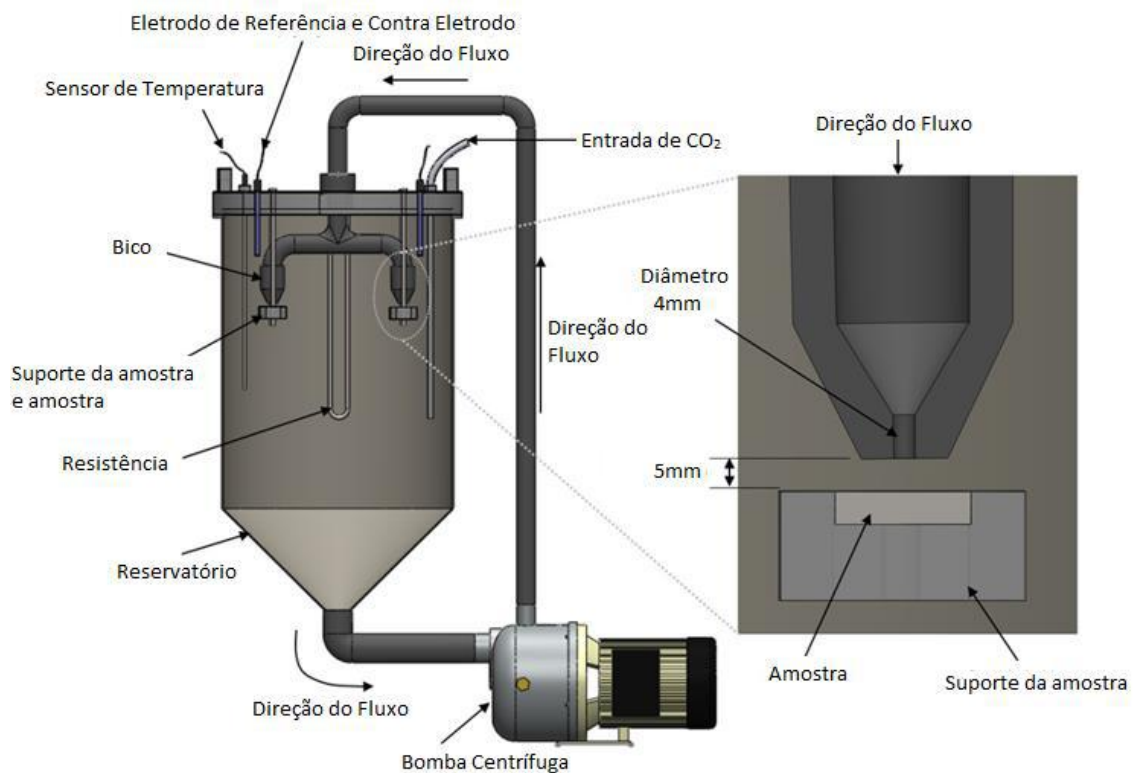


Figura 31: Sistema de *Jet Impingement* – Leeds

O sistema de recirculação é composto por um reservatório com capacidade volumétrica de aproximadamente 50L. Nesse reservatório, a solução é saturada com CO₂ e uma bomba é usada para circular o fluido no sistema. Esse fluido atinge as amostras em um ângulo de 90°, após passar por um arranjo de bocal duplo (*dual*

nozzle). Cada bocal tem 4mm de diâmetro e é mantido a uma distância fixa de 5mm da superfície da amostra.

Antes de cada ensaio, são preparados 50L da solução 3,5% NaCl.

O tanque é selado e inicia-se o borbulhamento de CO₂ até a estabilização do pH, por cerca de 15h. Em ensaios com meio aquecido (60°C), o aumento da temperatura é realizado em paralelo com a saturação de CO₂.

4.7.1.2. RESUMO DOS ENSAIOS

A representação esquemática das condições dos ensaios realizados no SETUP 1 do equipamento está representada na Figura 32.



Figura 32: Representação esquemática da dinâmica das condições de ensaio utilizadas realizadas no SETUP1

4.7.2. SETUP 2 - (UFRJ)

4.7.2.1. PROJETO DE DESENVOLVIMENTO E APRESENTAÇÃO

Para dar continuidade aos ensaios de corrosão-erosão em meios salinos com a presença de CO₂ foi necessário projeto, fabricação e instalação de um equipamento.

Inicialmente, foi necessário fazer um desenho esquemático do sistema desejado de acordo com a exigência dos testes de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão. O desenho esquemático está representado na Figura 33.

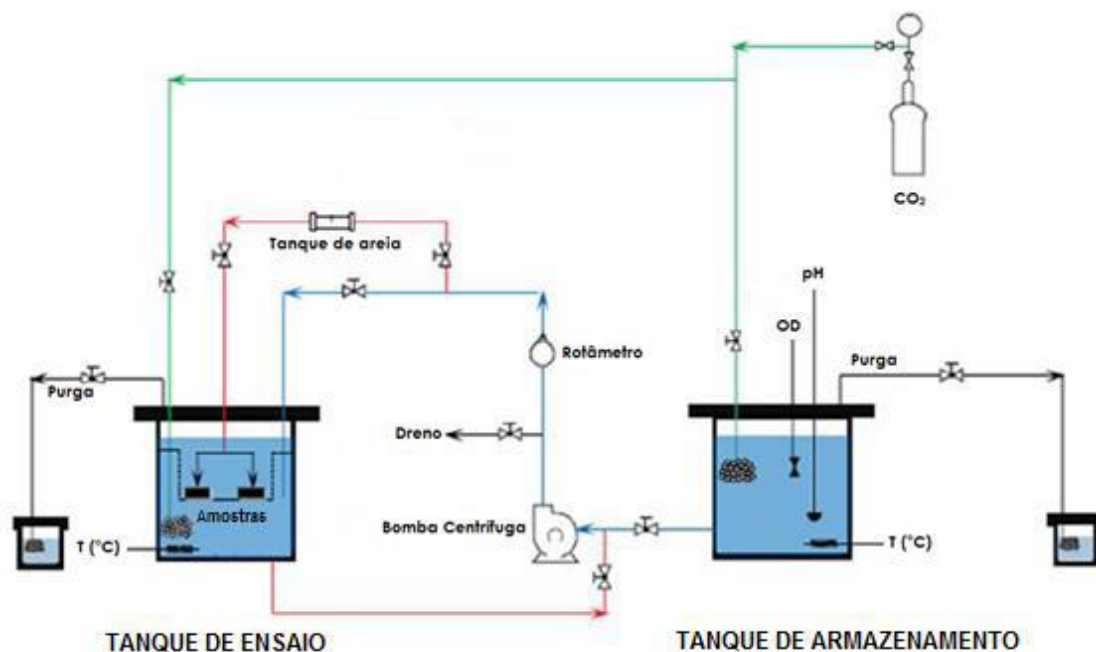


Figura 33: Esquema do equipamento de *Jet Impingement* que foi construído na UFRJ.

Após a esquematização do equipamento, deu-se início a construção do *jet impingement*. Inicialmente, foram instalados dois tanques com capacidade de 70L cada, tubulação para deslocamento do fluido ao longo do sistema, **bomba centrífuga com um inversor de frequência** para controle da velocidade do fluido e controlador de temperatura, como mostra a Figura 34.

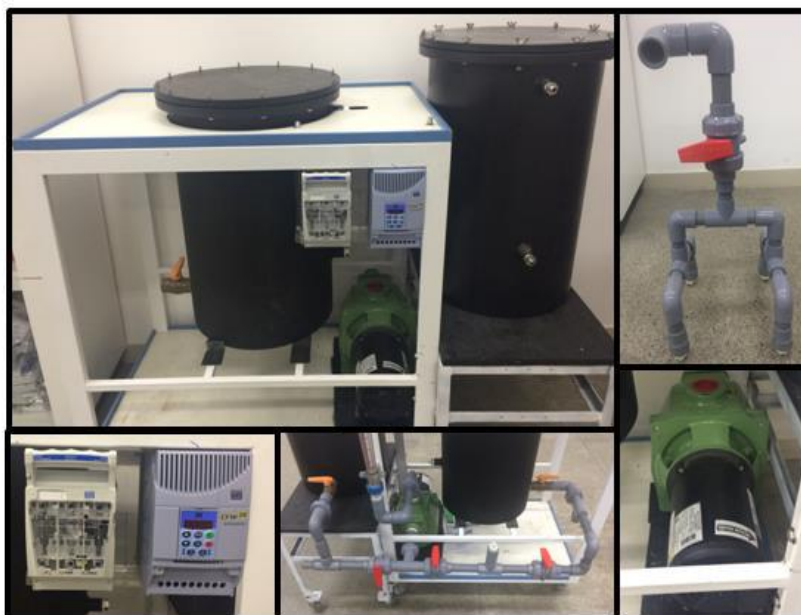


Figura 34: Etapas da montagem do equipamento de Jet Impingement

Após essas etapas, foram feitos o encaixe da tubulação, alguns ajustes na tampa para introdução de eletrodos e posicionamento do bocal diante da amostra (90°). O equipamento pronto é mostrado na Figura 35.

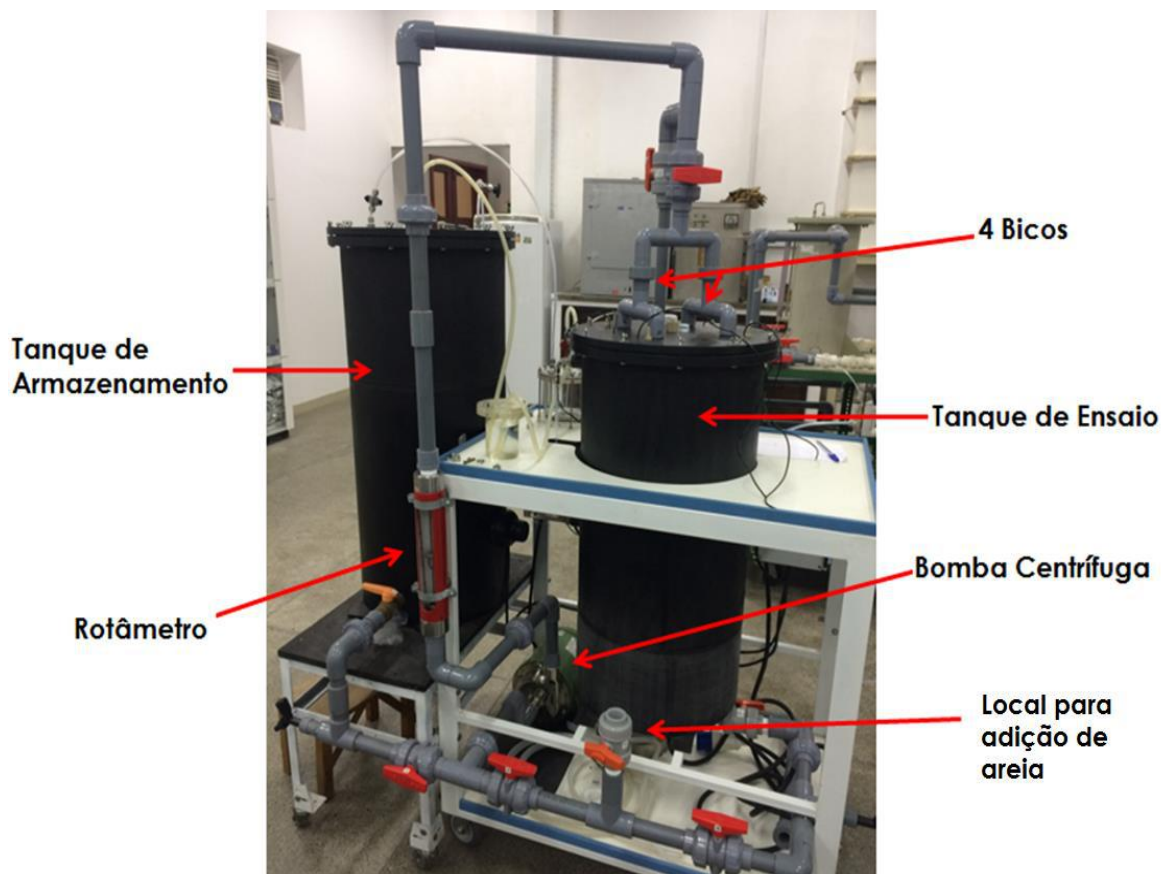


Figura 35: SETUP 2 do equipamento de *Jet Impingement*

4.7.2.2. PROCEDIMENTO PRÉ-ENSAIO

A principal diferença entre os dois setups dos equipamentos utilizados nesse estudo é a presença de dois tanques no novo setup (SETUP 2 - UFRJ).

Nota-se que existe o tanque de armazenamento e o tanque de ensaio. A presença dos dois tanques reduz a contaminação do sistema por O_2 , uma vez que a solução e as amostras são colocadas nos tanques que são posteriormente vedados.

Antes de cada ensaio, a solução salina 3,5% NaCl é saturada com CO_2 no tanque de armazenamento totalmente vedado. Ao mesmo tempo, as amostras são posicionadas em suportes que ficam a um ângulo de 90° no tanque de ensaio que também é vedado e saturado com CO_2 .

Após o tempo de saturação previamente estabelecido, a solução é transferida para o tanque de ensaio e é continuamente borbulhada com CO_2 durante todo o ensaio, evitando a entrada de oxigênio no sistema.

O sistema de recirculação da solução é semelhante ao utilizado no SETUP 1, sendo acionado por uma bomba centrífuga e controlado por um inversor de frequência para selecionar a velocidade do fluxo.

Um diferencial nesse novo setup é uma abertura com válvula na tubulação para introdução de areia no sistema. Para evitar a contaminação por oxigênio, a areia é adicionada antes de cada ensaio nesse compartimento. Com o início dos ensaios, à medida que a solução circular no sistema, ocorre a mistura do fluido com as partículas de areia. Essa mistura irá atingir a superfície plana da amostra através de quatro bocais, permitindo a execução de quatro ensaios simultâneos. Vale ressaltar, que o equipamento (SETUP 1) só permitia dois ensaios simultâneos.

O diâmetro de cada bocal utilizado foi de 4 mm e sua posição foi fixada à 5mm da superfície da amostra, semelhante aos ensaios realizados no SETUP 1 do equipamento.

A instrumentação utilizada para medidas de pH e oxigênio dissolvido foi acoplada em uma célula de transferência, na qual se tem a retirada de uma pequena alíquota da solução para realização das medidas, como mostra a Figura 36. A diminuição do pH e o aquecimento da solução foram controlados com o uso de um sensor da marca HANNA modelo HI8424. O oxigênio dissolvido foi controlado com o uso de um sensor óptico da marca KNICK modelo ZU0911.



Figura 36: Célula de transferência para a obtenção das medidas de pH e oxigênio dissolvido do sistema

Algumas medidas de pH e oxigênio dissolvido foram realizadas durante o tempo de borbulhamento de CO_2 . Assim, foi possível acompanhar esses parâmetros antes de iniciar cada ensaio, como pode ser observado no gráfico da Figura 37. Após as 50 horas de borbulhamento com CO_2 , o pH apresentou valores próximos a 3,8, enquanto o oxigênio dissolvido foi reduzido para valores próximos a 70ppb.

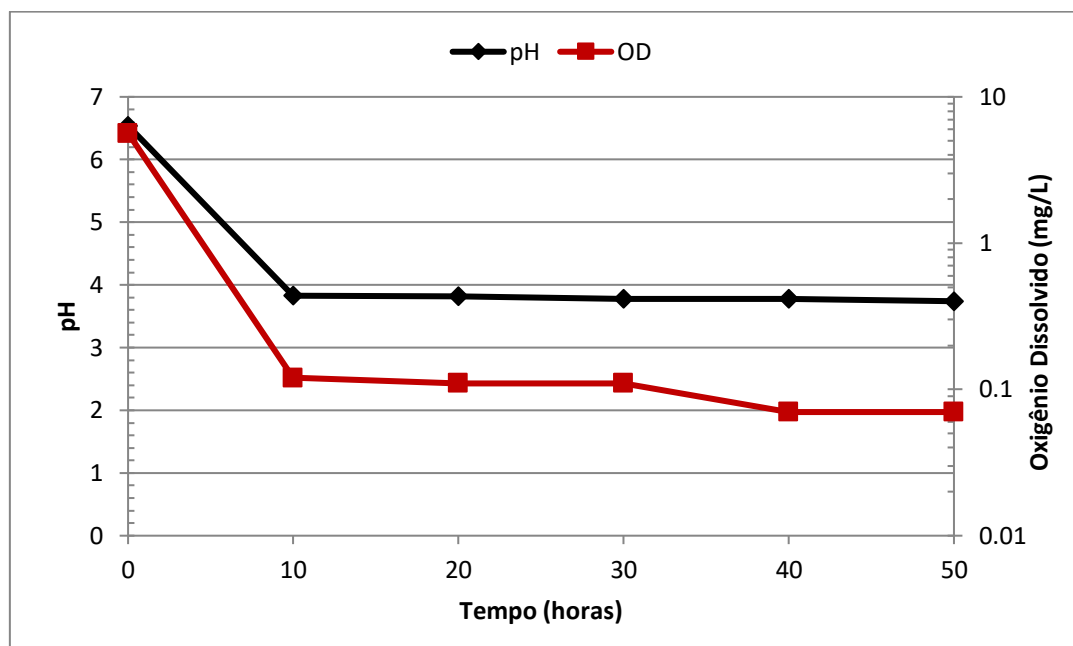


Figura 37: Gráfico da variação do pH e oxigênio dissolvido (OD) em função do tempo de borbulhamento de CO₂ na solução salina 3,5%NaCl na temperatura de 60°C

4.7.2.3. RESUMO DOS ENSAIOS

A Figura 38 apresenta uma representação esquemática dos ensaios realizados no SETUP 2 do equipamento.

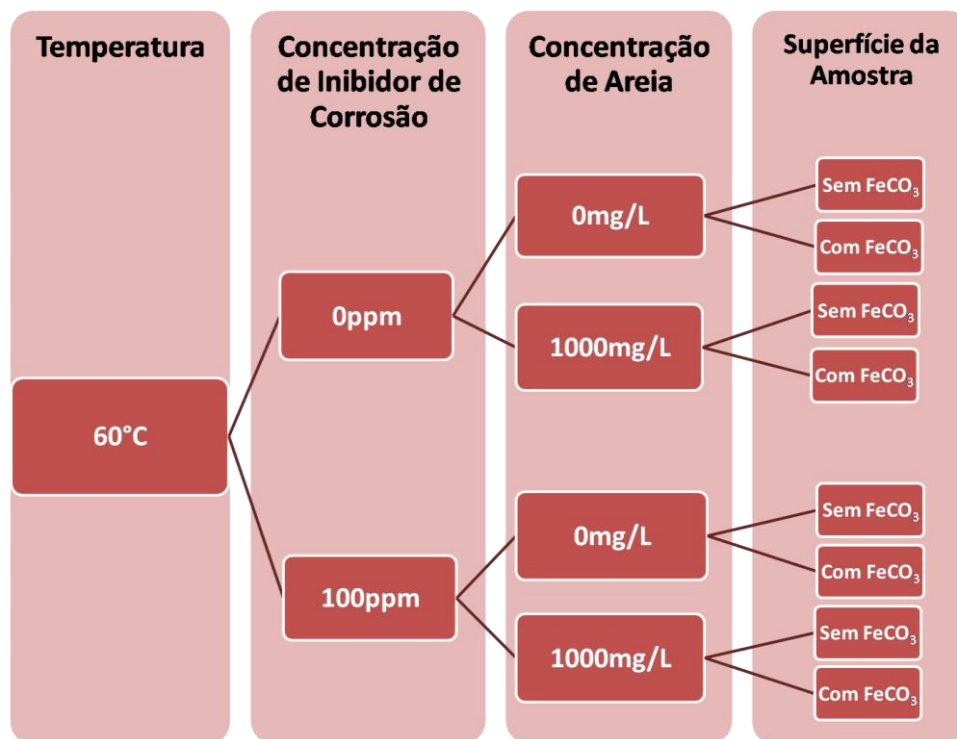


Figura 38: Resumo da dinâmica de ensaios realizados no SETUP 2 do equipamento

4.8. CALIBRAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS

A calibração dos equipamentos foi dividida em duas etapas: a calibração da velocidade do fluido e a calibração da concentração de areia.

4.8.1. VELOCIDADE DO FLUIDO

O objetivo dessa calibração é determinar a velocidade média do fluido/partículas que saem do bocal e atingem a superfície da amostra. Para isso, a frequência de controle da bomba é ajustada.

A energia necessária para conduzir a ação do impacto é derivada a partir de uma bomba centrífuga. A bomba neste caso é acionada por um motor elétrico, que é controlado pela sua frequência. Logo, deve-se saber qual a frequência deve ser escolhida na bomba para que uma determinada velocidade de saída do fluido no bocal

seja alcançada, e isso dependerá da velocidade com que se deseja realizar os ensaios.

Para isso, um fluxo de dados a partir da bomba é utilizado. Se a frequência da bomba é conhecida, os dados de vazão do bocal de saída (diâmetro do bico é conhecido) são então calculados. Ou seja, com algumas frequências usuais da bomba é possível saber a velocidade com que o fluido sai de cada bocal do equipamento.

Para cada frequência selecionada, determina-se o intervalo de tempo necessário para que uma determinada quantidade de fluido seja recolhida. A partir daí, a vazão é então convertida em velocidade de saída dos jatos através da área da seção transversal da saída do bocal. A Figura 39 mostra as calibrações das velocidades dos fluidos dos dois setups dos equipamentos utilizados nos ensaios desse estudo. A velocidade escolhida para ser utilizada nos ensaios no sistema de *jet impingement* foi de 15 m/s. Para garantir a similaridade da velocidade do fluido em cada bocal nos dois equipamentos utilizados nesse trabalho, diferentes frequências foram aplicadas nas bombas, de acordo com o gráfico da Figura 39.

Assim sendo, pode-se observar que para o fluido sair do bocal a uma velocidade de 15 m/s deve-se aplicar uma frequência de aproximadamente 29Hz no SETUP 1, enquanto que no SETUP 2 a frequência exigida foi de aproximadamente 59Hz. Essa diferença na frequência aplicada está associada ao número de bocais de cada equipamento, além da diferença das características técnicas de cada bomba.

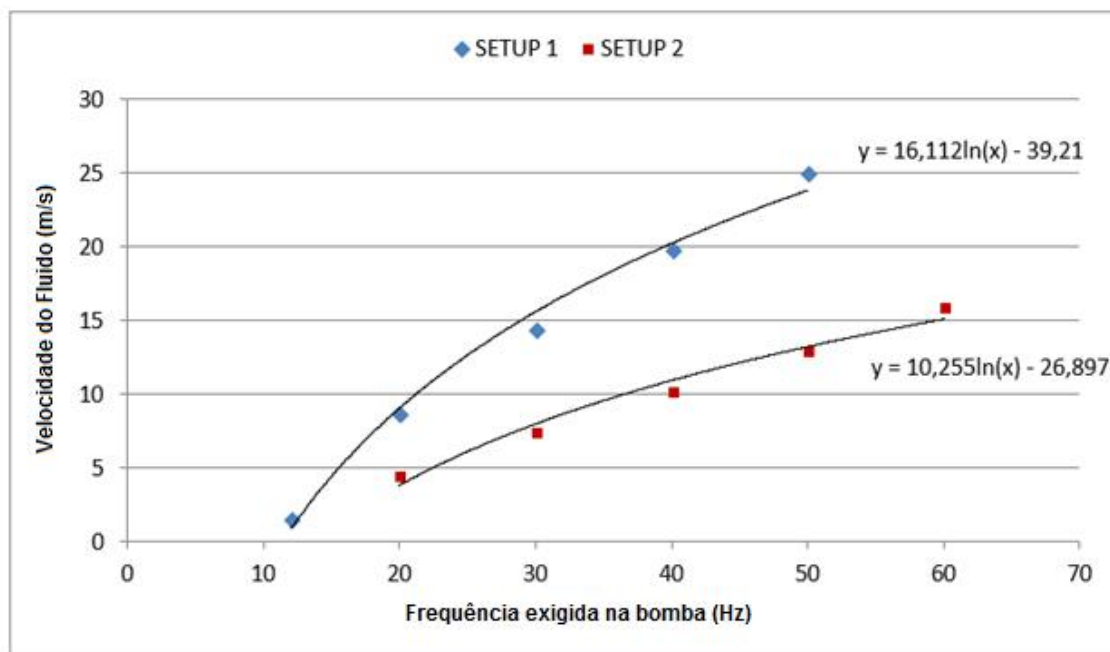


Figura 39: Vazão do fluido no bocal de saída versus frequência selecionada na bomba de cada equipamento

4.8.2. CONCENTRAÇÃO DE AREIA

O objetivo dessa calibração é saber qual a massa total de areia que deve ser adicionada ao sistema para garantir que determinado fluxo de massa de areia saia de cada bocal nos ensaios de corrosão-erosão.

Para isso, deve-se fazer a calibração de areia para cada velocidade do fluido que for utilizada no estudo. Inicialmente, adiciona-se 20 gramas de areia ao sistema, e a cada três medidas 20 gramas de areia são somados ao sistema.

Para estimar o fluxo de massa de areia que sai do bocal, utiliza-se um filtro de papel para reter uma quantidade específica de areia em um determinado volume de fluido. As partículas de areia são então filtradas, secas e pesadas. Daí, é possível saber a quantidade específica de areia que sai do bocal. A massa total de areia adicionada ao sistema é calculada através da soma de areia introduzida ao sistema a cada três medidas realizadas com a areia que permanece no sistema após o uso do filtro de papel para cada medida.

A Figura 40 mostra a calibração da concentração de areia para a velocidade de fluido de 15m/s para os dois setups dos equipamentos utilizados nesse estudo. Nota-se que para obter uma concentração de 1000 ppm de areia, deve-se adicionar aproximadamente 74,3 g de areia ao sistema do SETUP 1, enquanto que no sistema do SETUP 2 deve-se adicionar aproximadamente 22,3 g.

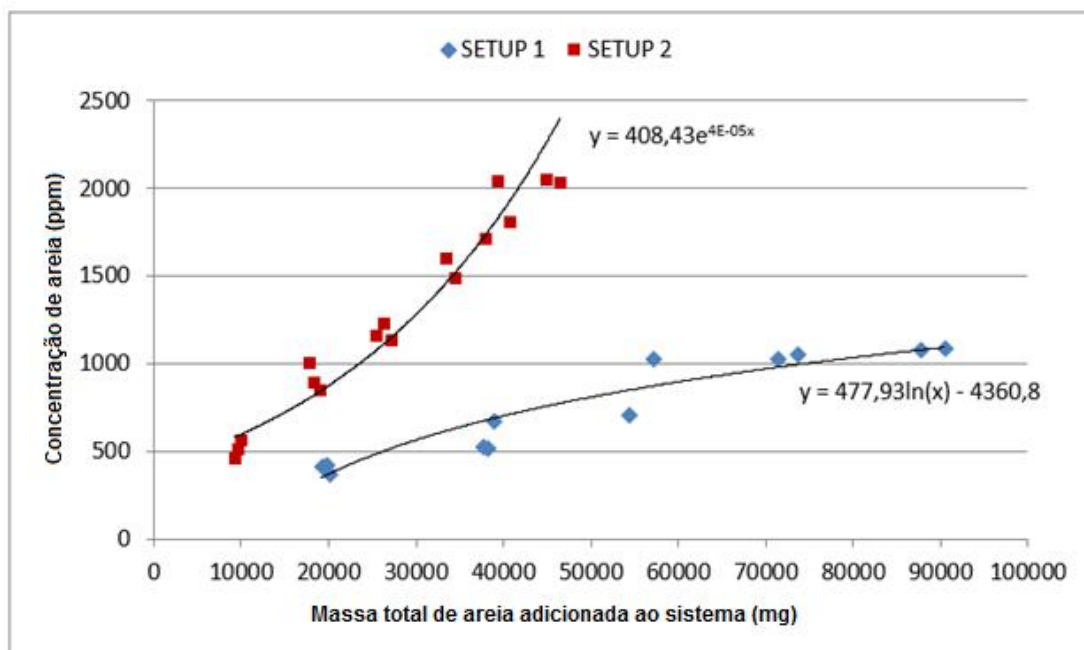


Figura 40: Taxa de Carregamento de areia versus concentração de areia que sai do bocal de cada equipamento

4.9. DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO

Durante todo o tempo de ensaio, o metal ficou exposto ao meio corrosivo e ao fluxo do fluido com/sem areia. Para monitoramento da corrosão, foram utilizadas técnicas gravimétricas (perda de massa) e medidas eletroquímicas.

Para minimizar a propagação dos erros inerentes ao processo experimental foram realizadas triplicatas dos ensaios eletroquímicos e dos ensaios gravimétricos.

As medidas de perda de massa foram realizadas para os ensaios de corrosão-erosão para obtenção da perda de massa total (TML). Antes de cada ensaio, os corpos de prova foram lixados até lixa 1200 mesh, lavados com álcool etílico e pesados em balança analítica com precisão de 0,0001g. Após as 6h de ensaio, as amostras foram removidas do equipamento de *jet impingement*, limpas com solução de Clark (20 g de trióxido de antimônio + 50 g de cloreto de estanho + 1000 ml de ácido clorídrico a 38%) de acordo com a norma ASTM G1-03, lavadas com álcool, secas com jato de ar quente e pesadas novamente em balança analítica para determinação da perda de massa.

As medidas eletroquímicas foram realizadas tanto para os ensaios de corrosão-erosão quanto para os ensaios de corrosão induzida por fluxo. Para isso, foram utilizadas as técnicas de Resistência de Polarização Linear (LPR) e Polarização Catódica e Anódica.

O equipamento de *jet impingement* apresentou uma configuração de célula de três eletrodos: eletrodo de trabalho, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl.

As medidas de LPR foram realizadas durante as 4,5h iniciais do ensaio, numa faixa de 15mV acima do potencial de circuito aberto (OCP) do aço até 15mV abaixo do potencial de circuito aberto em uma taxa de varredura de 0,333 mV/s.

Após finalizadas as medidas de LPR, foram feitas curvas de polarização catódicas e anódicas. Cada amostra foi polarizada a partir do OCP até +300 mV ou -500 mV a uma taxa de varredura de 0,333 mV/s, totalizando a duração do ensaio de 6 h.

No Setup 1 do equipamento utilizou-se o potenciostato/galvanostato da marca Solartron 1280 e no Setup 2 utilizou-se o potenciostato/galvanostatomodelo AUTOLAB - PGSTAT 302N da Metrohm®, conectado a um módulo de 4 células AUTOLAB MUX – MULTI 4.

4.10. TÉCNICAS PARA ANÁLISE DE SUPERFÍCIE

4.10.1. MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV)

Com o uso dessa técnica foi possível observar as características do filme de carbonato de ferro (FeCO_3) formado sobre a superfície do aço antes dos ensaios de corrosão-erosão (em célula de vidro e autoclave). Os desgastes causados pela corrosão e erosão após os ensaios de *jet impingement*, assim como a remoção do filme no centro da amostra causada pelas inúmeras colisões das partículas sólidas também puderam ser analisados.

4.10.2. PERFILOMETRIA DA SUPERFÍCIE (CONFOCAL NP FLEX/TALYSURF)

Para as medidas da extensão e profundidade do desgaste causado pela corrosão-erosão foram utilizados dois aparelhos com técnicas diferentes.

O primeiro, NP Flex da marca Bruker, que utiliza a interferometria de luz branca para investigar o comportamento dos desgastes. Sem o contato com a superfície da amostra, ele atua como um dispositivo óptico que divide um feixe de luz branca saindo de uma única fonte em dois feixes e depois recombinando-os para extrair informações sobre o estado original das ondas de origem e para criar um padrão de interferência.

O segundo, Talysurf da marca Taylor Hobson, utiliza uma ponteira de diamante que é movida sob a superfície da amostra. Assim, a posição da altura da caneta diamantada gera um sinal analógico que é convertido em sinal digital, armazenado, analisado e exibido. O raio da ponta do diamante pode variar de 20 nanômetros a 50 μm , e a resolução horizontal é controlada pela velocidade de varredura e pela taxa de amostragem do sinal de dados.

Com isso, perfis 2D das superfícies das amostras após cada ensaio foram obtidos e foi possível comparar a perda de material como resultado dos impactos das partículas de areia.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. RESULTADOS OBTIDOS NO SETUP 1 DO DISPOSITIVO

5.1.1. ENSAIOS REALIZADOS A 25°C

Este subcapítulo abordará todos os resultados dos ensaios realizados a 25°C. Isso incluirá ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão. Todos realizados no SETUP 1, descrito do Capítulo 4.

Primeiramente, foram realizados ensaios em branco tanto na presença como na ausência de partículas de areia. A partir daí, foi possível avaliar a eficiência dos inibidores utilizados no meio assim como a persistência do filme de carbonato de ferro formado sobre a superfície do metal durante os ensaios.

5.1.1.1. ENSAIOS REALIZADOS NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE INIBIDORES DE CORROSÃO (IC)

Inicialmente, para o cálculo da taxa de corrosão foi necessária a determinação dos coeficientes de Stern-Geary (STERN & GEARY, 1957) em cada condição de ensaio. O cálculo dos coeficientes de Stern-Geary pode ser determinado através das rampas anódicas e catódicas representadas pela razão “produto/soma” das inclinações de Tafel anódica e catódica, como mostra o exemplo na Figura 41.

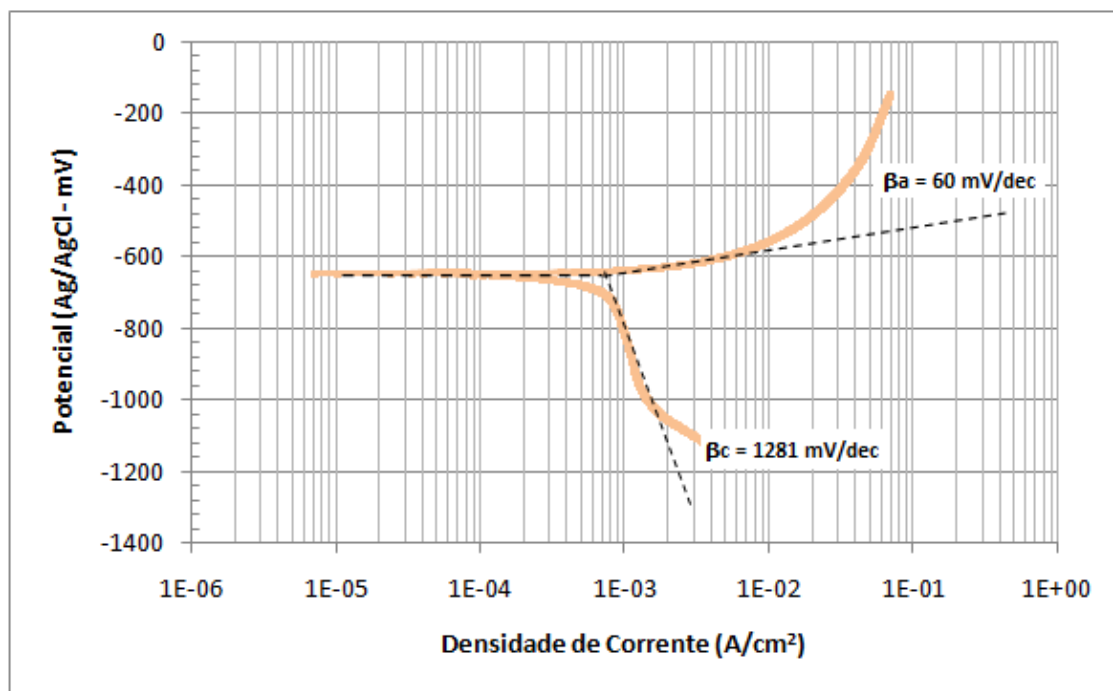


Figura 41: Representação gráfica do método para obtenção das constantes de Tafel (β_a e β_c) do ensaio de corrosão induzida por fluxo em meios não-inibidos.

A partir daí é possível obter as constantes anódicas e catódicas de Tafel (β_a e β_c) e o cálculo do coeficiente de Stern-Geary (B) pode ser feito através da Equação 16

$$B = \frac{1}{2,303} \left[\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right] \quad (16)$$

Segundo SILVA (2002) é muito importante a determinação do coeficiente de Stern-Geary (B) para o cálculo da taxa de corrosão, pois este fato aliado à queda ôhmica é responsável pela discrepância entre valores estimados por LPR e os valores reais. Para a determinação rigorosa deste coeficiente, seria necessário calcular experimentalmente as inclinações de Tafel para cada meio em estudo.

Então, a Tabela 5 apresenta os coeficientes de Stern-Geary (B) calculados e que foram utilizados para o cálculo da taxa de corrosão utilizando os dados LPR em cada condição de ensaio, Figura 42.

Tabela 5: Coeficientes de Stern-Geary usados para ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão, na ausência e presença de inibidor de corrosão

	0mg/L areia 0ppm inibidor de corrosão	0mg/L areia100ppm inibidor de corrosão	1000mg/L areia 0ppm inibidor de corrosão	1000mg/L areia 100ppm inibidor de corrosão
Coeficiente de Stern-Geary (B) mV/decade	24,92	23,78	25,17	23,33

A Figura 42 mostra uma comparação das taxas de corrosão dos ensaios de corrosão induzida por fluxo (sem a presença de areia) e dos ensaios de corrosão-erosão (com a presença de areia) obtidas a partir das medições de LPR na ausência e presença do inibidor de corrosão a 25°C.

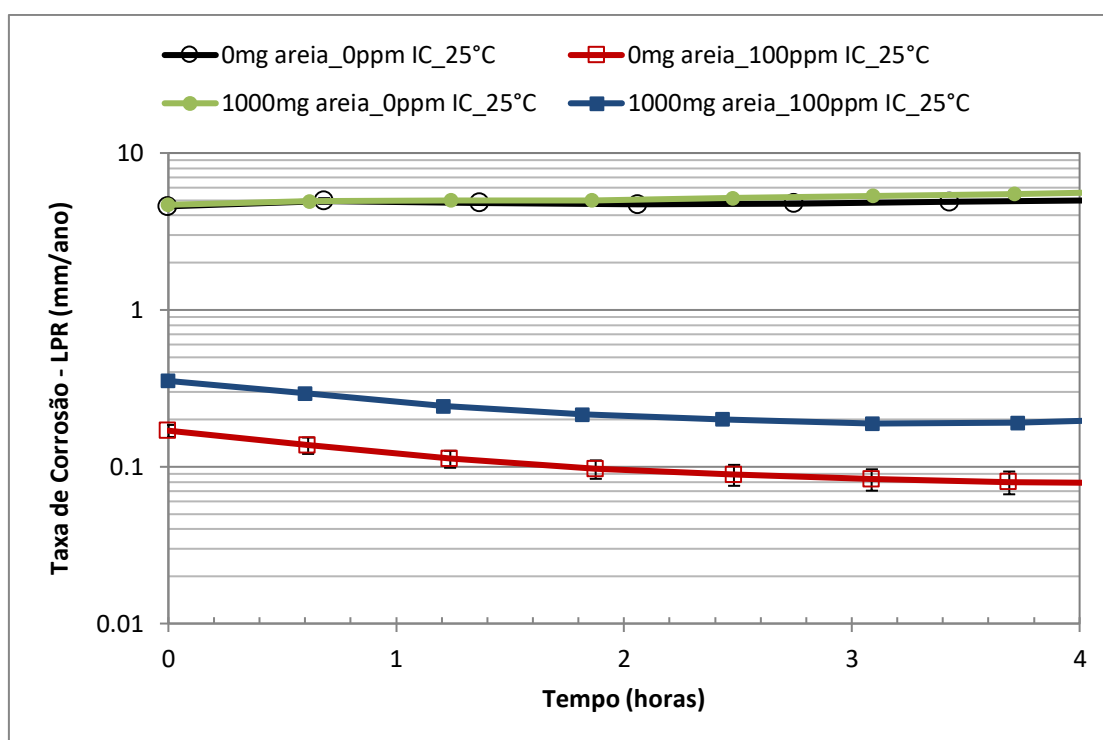


Figura 42: Taxas de corrosão obtidas pela técnica de LPR em função do tempo para amostras expostas a ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão, na presença e ausência de inibidor de corrosão (IC) Condições de ensaio: 15 m/s, 25°C, 0 e 1000mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.

De acordo com a Figura 42, nota-se que a taxa de corrosão dos ensaios de corrosão induzida por fluxo em meios não-inibidos (0mg areia/0ppm inibidor)

apresenta valores constantes durante todo o ensaio, com valores próximos a $4,9 \pm 0,01$ mm/ ano.

Quando o inibidor de corrosão foi utilizado nesses ensaios (0mg areia/100ppm inibidor), pode-se observar uma taxa de corrosão decrescente com o tempo, com valores iniciais em torno de 0,16 mm/ano e finais de 0,08 mm/ano. Com isso, foi possível identificar uma redução no dano associado à corrosão do aço API 5L X65, onde a eficiência do inibidor aumentou de 96,4% (início do ensaio) para 98% (fim do ensaio).

A presença de partículas de areia em condições não-inibidas (1000mg areia/0ppm inibidor) apresenta valores de taxa de corrosão constantes durante todo o ensaio (em torno de $5,5 \pm 0,01$ mm/ano), sendo possível observar grande similaridade com os valores obtidos nos ensaios de corrosão induzida por fluxo sem a presença de inibidor. Isso sugere que a deformação plástica que é criada no centro da amostra pelo impacto direto das partículas sólidas tem pouco efeito, se houver, em termos de aumento da taxa de corrosão.

Com a adição do inibidor de corrosão aos ensaios com areia (1000mg areia/100ppm inibidor), pode-se observar que o gráfico apresenta uma tendência decrescente, como ação do efeito do uso do inibidor. Nota-se ainda que a taxa de corrosão inicial é de 0,35 mm/ano e ao final do ensaio essa taxa é de 0,20 mm/ano, representando uma eficiência eletroquímica do inibidor de 92,5% no início do ensaio e 96,5% no final do ensaio. Entretanto, os valores de taxa de corrosão são maiores durante todo o tempo de ensaio quando comparados ao ensaio de corrosão induzida por fluxo e isto está associado ao impacto da areia na superfície do aço, causando a remoção periódica do filme inibidor, de modo que a superfície da amostra fica mais exposta, permitindo a dissolução do aço antes do filme formar novamente. Além disso, de acordo com a literatura, o efeito do inibidor pode ser diminuído devido ao fato de alguns compostos ativos dentro do inibidor serem capazes de se aderirem às próprias partículas de areia, fazendo com que se tenha a redução da concentração de inibidor disponível na solução utilizada no ensaio (RAMACHANDRAN *et al.*, 2005). Entretanto, com os ensaios realizados nesse estudo, foi possível observar que o efeito do inibidor na componente de corrosão do sistema não apresentou grande variação com a introdução de partículas sólidas. Pode-se identificar uma eficiência de inibição ao final do ensaio de corrosão induzida por fluxo de 98% contra 96,5% nos ensaios de corrosão-erosão. Porém, nos ensaios com a presença de partículas sólidas deve-se levar em conta o efeito do inibidor na componente de erosão do sistema.

A taxa de corrosão no centro da amostra é provavelmente aumentada devido aos sucessivos impactos das partículas de areia, que removem parcialmente a

película protetora. Isso poderá ser observado através da observação da morfologia da região central atingida diretamente pelos impactos das partículas. Entretanto, a taxa de corrosão mostrada na Figura 42 representa uma taxa de corrosão mista, pois estaria representando um balanço entre regiões (central - atingida diretamente pelo fluxo e a região mais afastada do centro).

Em meios contendo areia, sabe-se que a taxa de degradação total é atribuída tanto a componente de corrosão, como a componente de erosão. Ou seja, para uma melhor análise dos efeitos das partículas de areia na degradação do material, deve-se levar em consideração também a perda de massa associada à erosão mecânica. Assim sendo, a taxa de degradação total é associada a soma de quatro diferentes componentes de perda de massa de material (NEVILLE & WANG, 2009a), como já descrito anteriormente na equação 13 (Fundamentação Teórica, item 3.4.2).

A partir dos dados coletados e pela aplicação da eletroquímica *in situ* foi possível a determinação da perda de massa associada a componente de corrosão tanto dos ensaios de corrosão induzida por fluxo (0mg areia) quanto dos ensaios de corrosão-erosão (1000mg areia). No ensaio sem a presença de areia, a perda de massa associada a corrosão foi representada como a perda de massa total (TML), entretanto, esse valor não apresenta o efeito da tensão de cisalhamento imposta pelo fluxo.

Nas condições de corrosão-erosão, a perda de massa total (TML) é representada pela soma dos efeitos da componente de erosão ($E + dE_c$) e da componente de corrosão ($C + dC_E$). Assim, com o conhecimento dos valores de perda de massa total e da componente de corrosão, é possível calcular a contribuição da erosão através da subtração dos termos.

A Figura 43 exhibe os resultados da taxa de degradação total, em termos de perda de massa (mg), para os ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão na presença e ausência de 100ppm de inibidor de corrosão a 25°C.

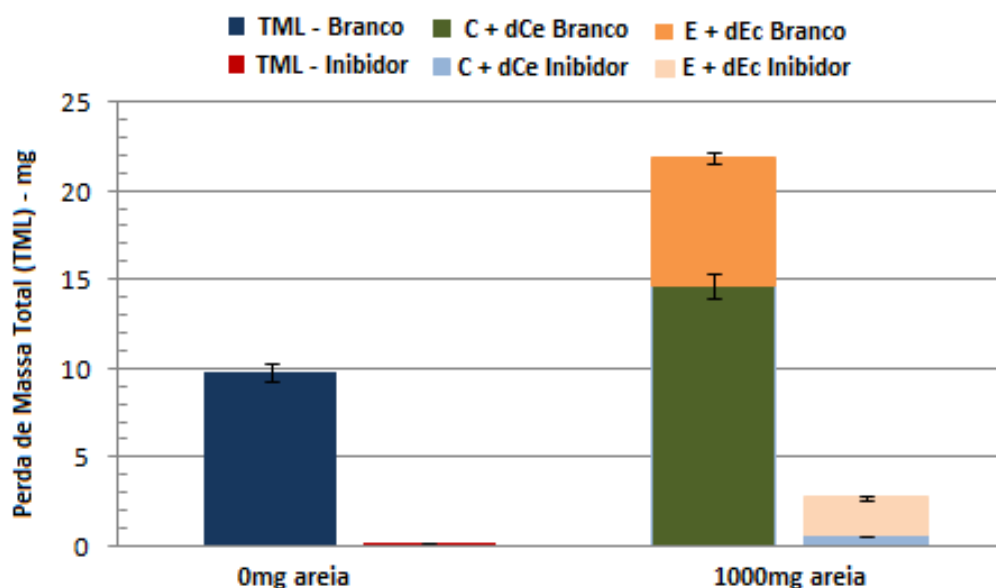


Figura 43: Taxa de degradação total do aço nos ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão expressas em função das componentes de corrosão e erosão em presença e ausência de 100ppm de inibidor de corrosão. Condições de ensaio: 15 m/s, 25°C, 0 mg /L e 1000 mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.

Nota-se que a perda de massa dos ensaios sem a presença de areia estaria totalmente associado a componente de corrosão, tanto na presença como ausência do inibidor de corrosão. O uso do inibidor reduziu a degradação total de 9,8 mg para 0,21 mg.

Com a introdução de areia ao sistema, pode-se observar que nas condições não-inibidas existe desgaste predominantemente dominado pela corrosão, representado por cerca de 70% da taxa de degradação total e quando o inibidor é adicionado ao sistema, esse valor vai para 21%.

A componente de corrosão (C+dCe) apresenta uma redução na perda de massa de 14,67 mg para 0,58 mg, indicando uma eficiência do inibidor de 96%.

O inibidor também tem um papel importante na redução da componente de erosão na perda de material. Várias teorias foram identificadas para explicar isso, incluindo o papel da adsorção do inibidor em partículas de areia (RAMACHANDRAN *et al.*, 2005; MCMAHON *et al.*, 2005) e a superfície que pode influenciar na velocidade/energia do impacto, mas também o fato de que a supressão do processo de corrosão produz uma camada endurecida na região de impacto, proporcionando uma maior resistência aos processos de erosão em baixos ângulos de impacto (FINNIE,1972).

A partir da Figura 43, nota-se uma redução de 7,22 mg para 2,17 mg na componente de erosão, o que representaria uma eficiência de 70%. Entretanto, apesar

de apresentar valores de perda de massa menores do que dos ensaios em branco, nota-se uma contribuição percentual maior devido à supressão do processo ativo de corrosão (78%).

De uma forma geral, a eficiência total do inibidor pode ser calculada em termos de redução da taxa de degradação total, ou seja, capacidade de reduzir a perda de massa total do sistema. A partir da Figura 43, podemos observar que a degradação relacionada ao processo de corrosão-erosão sofreu uma redução de 21,89 mg para 2,75 mg quando o inibidor foi adicionado ao sistema. Isso representaria uma eficiência total de 87%, que é cerca de 10% menor do que a eficiência eletroquímica do inibidor, representada pela redução da taxa de corrosão na Figura 42.

5.1.1.1.2. ANÁLISE DO PERFIL E DA SUPERFÍCIE DO MATERIAL APÓS ENSAIO DE CORROSÃO-EROSÃO A 25°C

A Figura 44 exibe os perfis das superfícies do aço após ensaios de corrosão-erosão na ausência e presença de 100ppm de inibidor.

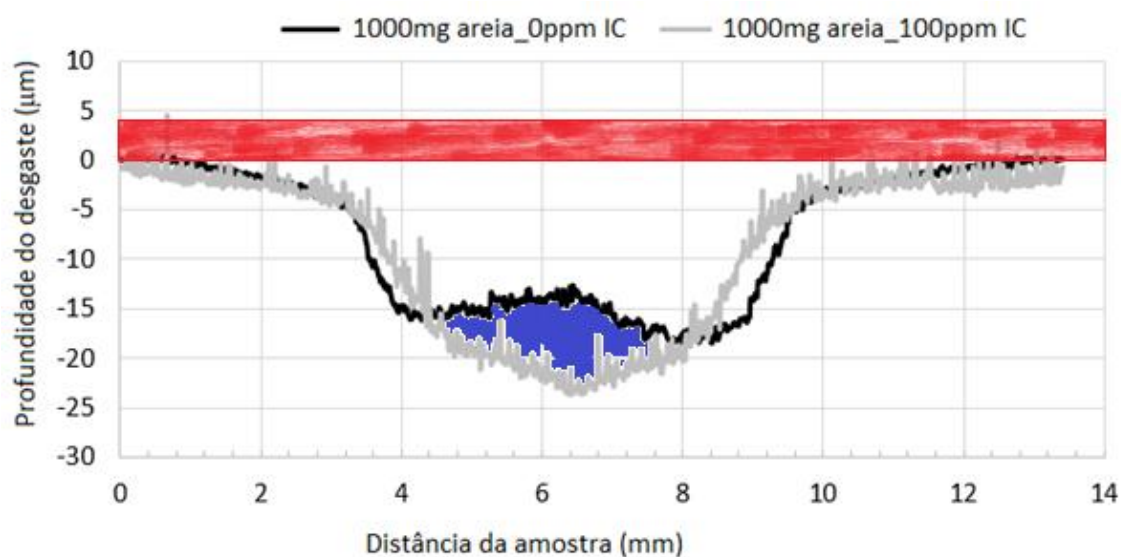


Figura 44: Perfis 2D das amostras de aço API 5L X65 após ensaios de corrosão-erosão (1000mg/L areia) na ausência e presença de inibidor (100ppm)

As medidas gravimétricas obtidas para os ensaios não-inibidos compreendem uma perda de massa associada a corrosão generalizada (área vermelha) somada ao desgaste criado predominantemente pelo impacto direto das partículas. Entretanto, como o uso de inibidor reduz a perda de espessura geral, isso levaria a um

deslocamento de uma linha de base nos ensaios com o uso do inibidor, fazendo com que a altura original da amostra seja diferente.

Com base nas taxas de corrosão LPR, a diferença nas taxas de corrosão de aproximadamente 5,3 mm/ano equivale a uma perda de espessura da área circundante de cerca de 4 μm , o que significa que a profundidade de penetração de cada amostra é muito semelhante, pois com a correção da linha de base, a área representada na cor azul diminuiria. Ou seja, para impacto direto, a adição de inibidor não consegue aliviar a profundidade de penetração no ponto máximo, apesar de reduzir consideravelmente o nível geral de degradação. Ou seja, a técnica do *jet impingement* apresentaria uma certa limitação no que diz respeito a taxa de corrosão obtida pelas medidas de LPR, visto que na região atingida diretamente pelo fluxo a profundidade máxima seria bem próxima a obtida no ensaio em branco.

Na Figura 45 pode-se observar as morfologias da superfície do aço após os ensaios de corrosão-erosão a 25°C utilizando 100ppm de inibidor através de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 45a exibe o centro da amostra que foi diretamente atingido pelo fluxo contendo partículas sólidas e a Figura 45b mostra uma área mais afastada da região central, não atingida diretamente pelo fluxo. Podem-se observar algumas marcas de desgaste ao longo da direção do fluxo. Além disso, o centro da amostra apresenta deformação plástica e uma indicação de dano causado pela erosão pode ser observada na borda externa da amostra. A presença de areia aumenta a energia cinética e é um dos fatores mais importantes que causam a deformação plástica.

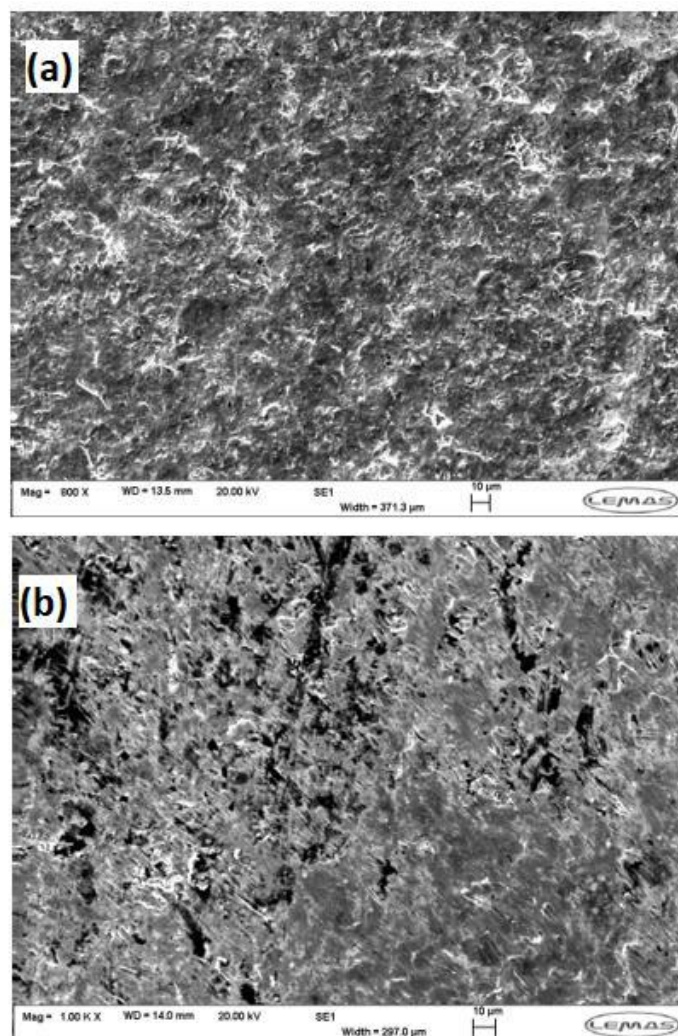


Figura 45: Imagens obtidas por MEV da região (a) central da amostra sob influência direta do jato de impingimento, (b) externa da amostra após ensaios sob condições de corrosão-erosão com o uso de 100ppm de inibidor

Segundo BARKER *et al.*, 2015, um potencial aumento na profundidade de penetração na presença de inibidor poderia estar associado ao papel do inibidor no processo de corrosão, já que um certo grau de deformação plástica seria necessário para facilitar ou impulsionar a remoção de material em ângulos de alto impacto no centro da amostra. Espera-se que a alta taxa de corrosão nos ensaios em branco possa reduzir a extensão da deformação plástica na superfície, reduzindo assim o nível de remoção de material da erosão. O uso do inibidor resulta em uma redução na taxa de corrosão no centro da amostra, deixando o material exposto a mais deformação plástica, portanto, mais material poderia ser removido no centro da amostra. No entanto, com base nesses resultados, as profundidades de penetração são comparáveis e, nesse cenário, o efeito não foi observado em grande medida.

5.1.1.2. ENSAIOS REALIZADOS NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE FILMES DE CARBONATO DE FERRO (FeCO_3)

5.1.1.2.1. DESENVOLVIMENTO E ANÁLISE DO FILME FeCO_3

Na Figura 46 e 47 pode-se observar as características do filme de carbonato de ferro formado após imersão das amostras em solução 1,5% NaCl, 60°C e pH ajustado para 6,6 durante 48h em uma célula de vidro.

A Figura 46 apresenta a superfície e a secção transversal do filme. Nota-se na Figura 46a que aparentemente existe uma cobertura total da superfície do metal. Entretanto, na Figura 46b pode-se verificar que o filme apresenta uma espessura heterogênea, com média de 6,28 μm , onde algumas regiões não apresentam a presença do filme de carbonato de ferro.

Os ensaios eletroquímicos indicarão se o filme de carbonato de ferro formado nos ensaios de imersão será suficientemente protetor para interromper a difusão das espécies e o processo corrosivo ou até mesmo suportar as colisões das partículas sólidas nos ensaios de corrosão-erosão.

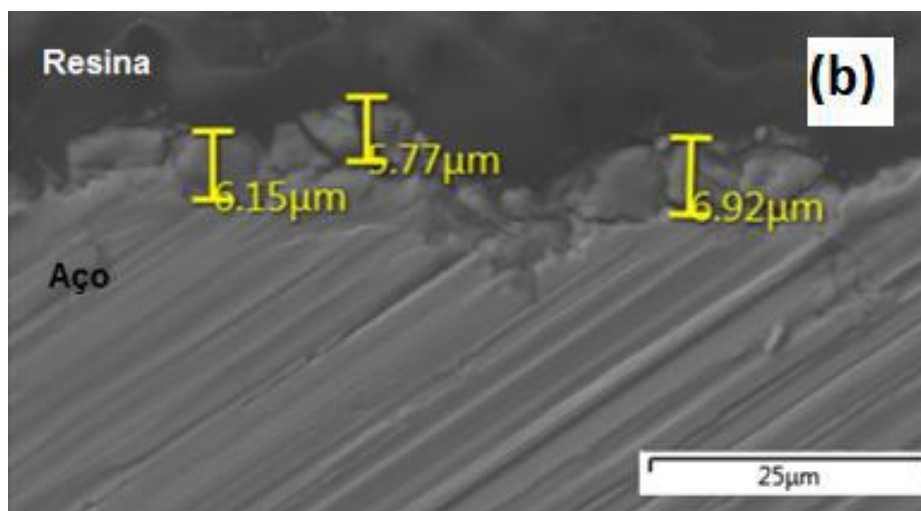
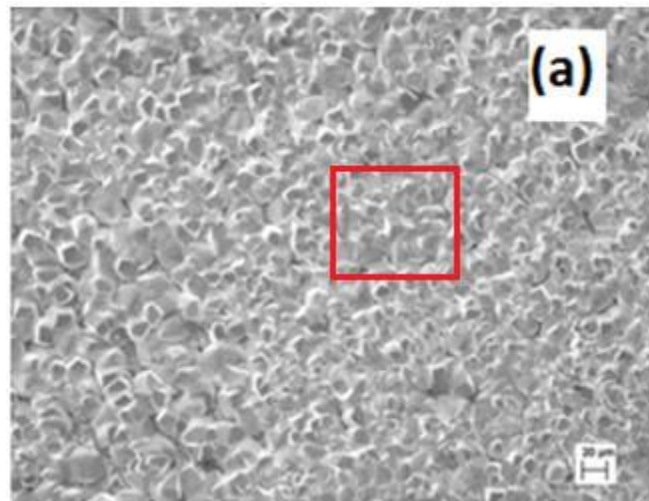


Figura 46: Imagens obtidas por MEV do filme de carbonato (a) formado na superfície do aço com aumento de 500X e (b) da seção transversal com aumento de 1000X após os ensaios de 48h realizados em célula de vidro.

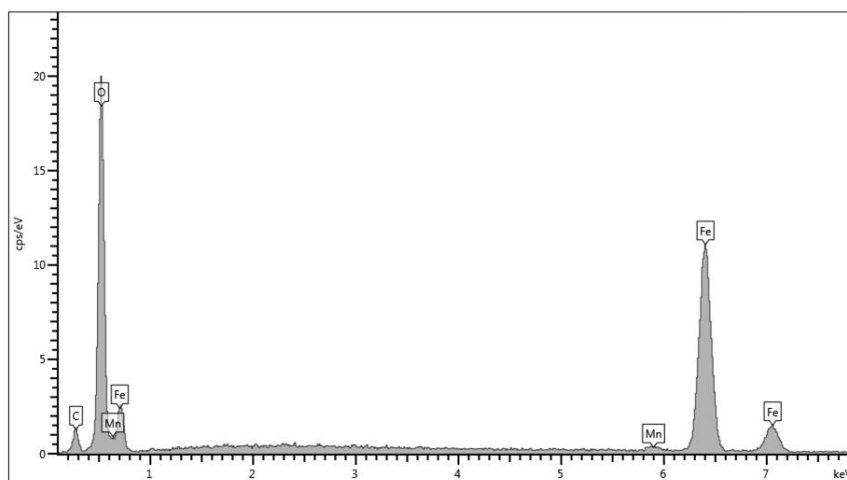


Figura 47: Análise EDS dos cristais de carbonato de ferro precipitados sobre a superfície da região indicada na Figura 46a do aço carbono na forma de produto de corrosão após os ensaios de 48h realizados em célula de vidro

5.1.1.2.2. ENSAIOS REALIZADOS APÓS A PRÉ-FORMAÇÃO DO FILME DE FeCO_3

Após a pré-formação do filme de carbonato de ferro (FeCO_3) na superfície do metal, as amostras foram avaliadas em meios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão.

A Figura 48 mostra uma comparação das taxas de corrosão obtidas a partir das medições de LPR das amostras com filme de carbonato de ferro (FeCO_3) formado em célula de vidro, como descrito no item 5.1.1.2.1., na ausência e presença de areia.

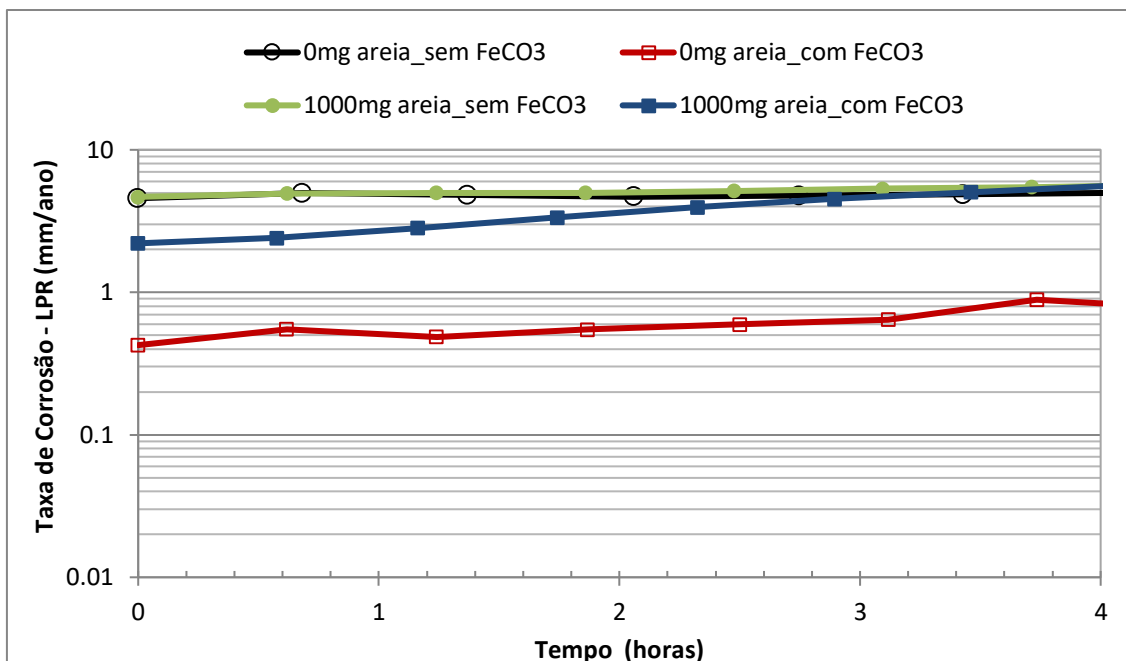


Figura 48: Taxas de corrosão obtidas pela técnica de LPR em função do tempo para amostras expostas a ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão, na presença e ausência de filme de carbonato de ferro (FeCO_3) formado em célula de vidro. Condições de ensaio: 15 m/s, 25°C, 0 e 1000 mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar

Em ambiente de corrosão induzida por fluxo (0mg areia), na presença do filme de carbonato de ferro (FeCO_3) é possível observar que a taxa de corrosão tende a aumentar com o tempo de ensaio, indicando um possível início de dissolução do filme. Entretanto, quando a taxa de corrosão final é comparada a obtida nos ensaios sem a presença de filme de FeCO_3 , pode-se observar uma diminuição de $4,9 \pm 0,01$ mm/ano para $0,88$ mm/ano, o que representaria uma redução de 82%.

Apesar de reduzir a taxa de corrosão, nota-se que esse filme não é muito efetivo na proteção da superfície do metal, não sendo capaz de interromper a difusão de espécies e o processo corrosivo. Isso pode ser observado com o aumento da taxa de corrosão com o tempo, inicialmente a taxa de corrosão foi de $0,42 \pm 0,01$ mm/ano e no final do ensaio tem-se a taxa de $0,88$ mm/ano.

Quando a areia é adicionada ao sistema observa-se que, após aproximadamente 3h do início do ensaio, a taxa de corrosão eletroquímica das amostras com filme se iguala a taxa das amostras sem filme, indicando ação combinada entre a dissolução eletroquímica e a remoção mecânica do filme. O aumento do transporte de massa de espécies ativas para a reação catódica, H_2CO_3 e HCO_3^- , e a alta tensão cisalhante do fluido provoca a remoção do FeCO_3 formado (ZHANG & CHENG, 2010).

Como descrito anteriormente, apesar do filme apresentar uma boa cobertura da superfície, existem regiões onde a espessura desse filme é muito baixa ou inexistente, fazendo com que o filme seja facilmente removido durante os ensaios de corrosão-erosão. Ao que tudo indica, a formação de um filme mais espesso, compacto e resistente poderia promover uma maior proteção da superfície contra o processo corrosivo.

Além disso, pode-se observar na Figura 49 que as contribuições de cada componente de perda de massa tanto no ensaio sem filme quanto com o uso do filme de carbonato de ferro são muito próximas. A componente da corrosão para os ensaios em branco representa 70% do total do desgaste sofrido pelo material, enquanto para amostras com filme essa componente representa 64%.

Entretanto, deve-se ressaltar que o cálculo da perda de massa nas amostras com filme de carbonato de ferro pré-formado na superfície está associado a uma perda de massa em conjunto, ou seja, relacionada tanto a perda de massa do filme quanto do aço. Para este cálculo, a amostra é pesada logo após a formação do filme de FeCO_3 (antes do ensaio de corrosão-erosão) obtendo-se um valor de massa inicial, equivalente a soma da massa do substrato e da camada de FeCO_3 . A massa final é obtida logo após a retirada das amostras do *jet impingement*, que são apenas lavadas com álcool etílico e secas com jato de ar quente (sem a limpeza com solução de Clark). Com isso, é possível obter uma perda de massa em conjunto, ou seja, associada ao filme e ao substrato.

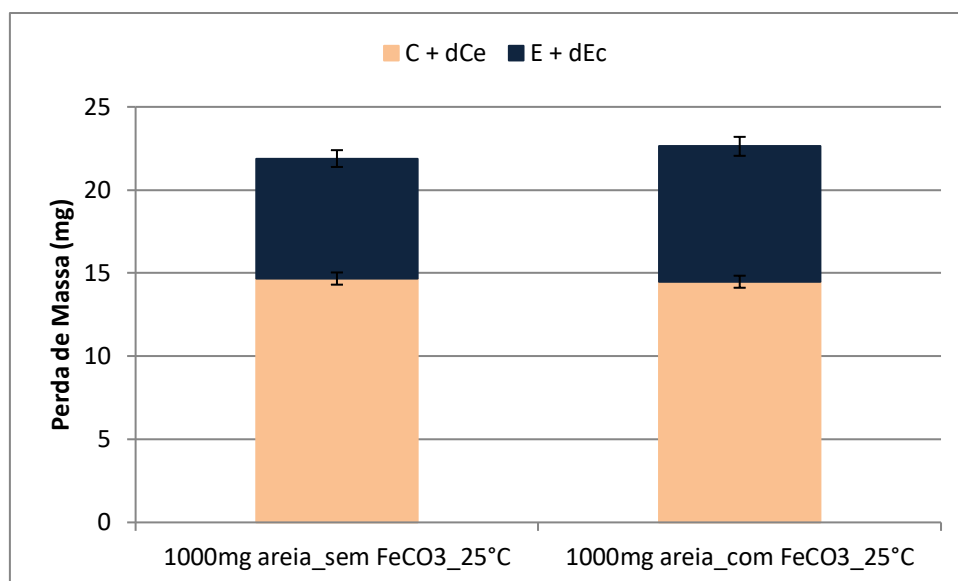


Figura 49: Taxa de degradação total do aço nos ensaios de corrosão-erosão expressas em função das componentes de corrosão e erosão em presença e ausência filme de carbonato de ferro (FeCO_3) formado em célula de vidro obtida por técnica gravimétrica. Condições de ensaio: 15 m/s, 25°C, 1000 mg/L

5.1.2. ENSAIOS REALIZADOS A 60°C – EFEITO DA TEMPERATURA

Assim como os ensaios realizados a 25°C, nessa temperatura também realizaram-se ensaios em branco para permitir a comparação com os ensaios com uso de inibidores e filmes de carbonato de ferro (FeCO_3).

5.1.2.1. ENSAIOS REALIZADOS NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE INIBIDORES DE CORROSÃO (IC)

A Figura 50 mostra uma comparação das taxas de corrosão dos ensaios de corrosão induzida por fluxo (sem a presença de areia) e corrosão-erosão (com a presença de areia) realizados a 60°C obtidas a partir das medições de LPR na ausência e presença do inibidor de corrosão.

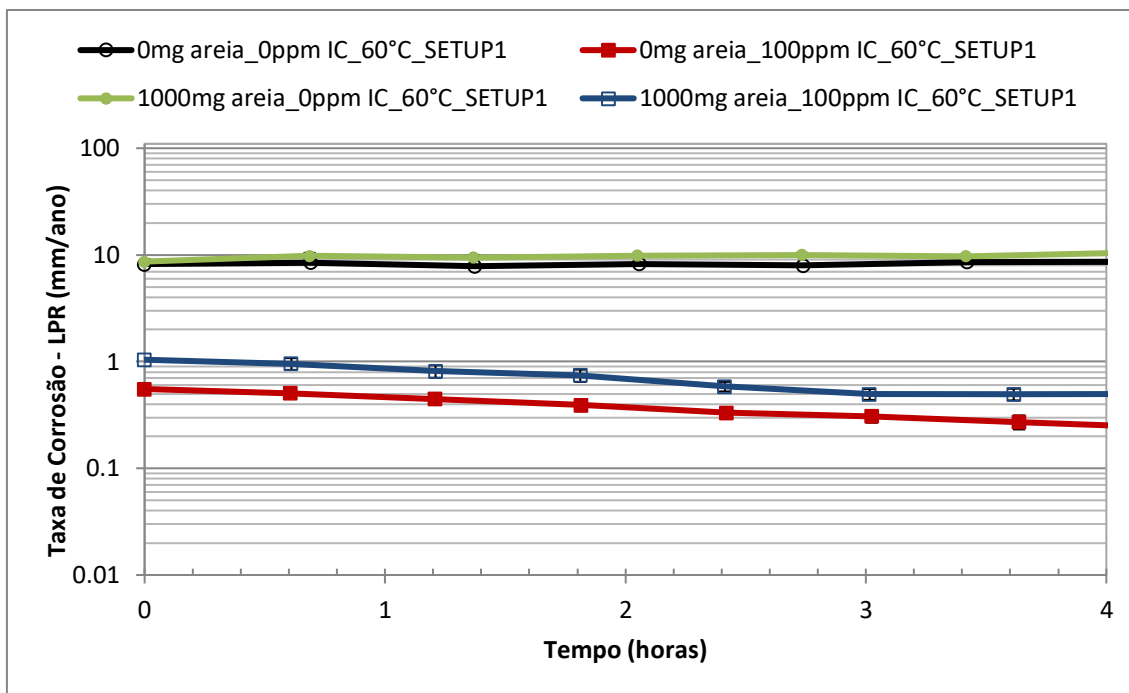


Figura 50: Taxas de corrosão obtidas pela técnica de LPR em função do tempo para amostras expostas a ensaios de corrosão induzida por fluxo, na presença e ausência de inibidor de corrosão (IC) Condições de ensaio: 15 m/s, 60°C, 0 e 1000mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.

A Tabela 6 apresenta os coeficientes de Stern-Geary (B) aplicados para o cálculo da taxa de corrosão utilizando os dados LPR.

Tabela 6: Coeficientes de Stern-Geary usados para ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão, na ausência e presença de inibidor de corrosão

	0mg/L areia 0ppm inibidor de corrosão	0mg/L areia 100ppm inibidor de corrosão	1000mg/L areia 0ppm inibidor de corrosão	1000mg/L areia 100ppm inibidor de corrosão
Coeficiente de Stern-Geary (B) mV/decade	23,75	24,56	25,21	24,02

De acordo com a Figura 50 nota-se que a taxa de corrosão dos ensaios sem a presença de areia em condições não-inibidas apresenta valores constantes durante todo o tempo, atingindo valores próximos a $8,2 \pm 0,01$ mm/ ano. Com a adição de inibidor no sistema, pode-se observar um comportamento decrescente da curva de taxa de corrosão ao longo do período do ensaio, característico da ação do inibidor na

proteção da superfície do aço. Inicialmente a taxa de corrosão foi de 0,55 mm/ano que ao longo do tempo de ensaio foi decrescendo até atingir valores próximos a 0,27 mm/ano no final do ensaio. Com isso, é possível analisar a efetividade do inibidor nos diferentes tempos dos ensaios sem a presença de partículas sólidas. A eficiência calculada no início do ensaio foi de 93%, enquanto no fim do ensaio apresentou um acréscimo para 97%.

Com a introdução de partículas sólidas, observa-se que os ensaios em condições não-inibidas apresentam uma tendência crescente nos valores de taxa de corrosão, visto que inicialmente a taxa de corrosão apresentou valores próximos a $8,7 \pm 0,01$ mm/ano e ao final do ensaio 9,76 mm/ano. Quando o inibidor é adicionado ao sistema, pode-se observar uma tendência decrescente na taxa de corrosão ao longo do ensaio, onde a taxa de corrosão inicial foi de $1,04 \pm 0,01$ mm/ano e ao final do ensaio atingiu valores próximos a 0,49 mm/ano. Isso representa uma eficiência inicial do inibidor de 88% e ao final do ensaio de 95%.

Com isso, nota-se que, assim como nos ensaios realizados a 25°C, a presença do inibidor de corrosão reduz a taxa de corrosão independente da presença de partículas sólidas no sistema na temperatura de 60°C.

Entretanto, quando a areia está presente no sistema, deve-se levar em consideração a influência da ação do inibidor na componente de erosão do sistema. Para uma melhor análise, a Figura 51 apresenta o efeito do inibidor na taxa de degradação total e sua influência nas componentes do sistema. A partir daí, será possível observar o efeito do inibidor sob a erosão mecânica e desgaste químico.

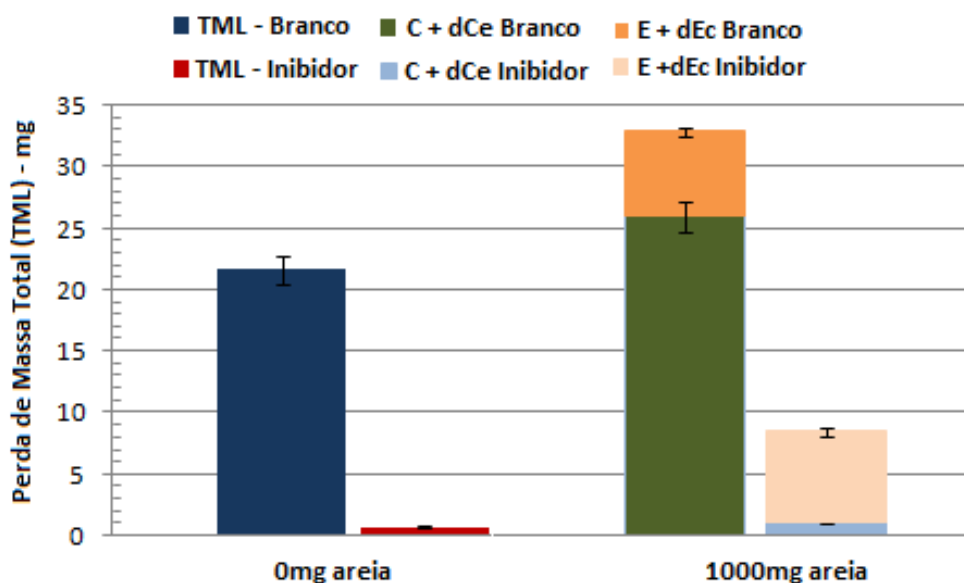


Figura 51: Taxa de degradação total do aço nos ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão expressas em função das componentes de corrosão e erosão em presença e ausência de 100ppm de inibidor de corrosão. Condições de ensaio: 15 m/s, 60°C, 0 e 1000 mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.

Na Figura 51, a perda de massa total dos ensaios de corrosão induzida por fluxo (0mg areia) é representada somente pela componente de corrosão, tanto na presença como ausência do inibidor de corrosão. O uso do inibidor reduziu a degradação total de 21,6 mg para 0,71 mg.

Com a introdução de areia ao sistema, pode-se observar que, assim como a 25°C, em condições não-inibidas o processo de desgaste é dominado pela corrosão, a qual representa 79% da taxa de degradação total. Com a adição de 100ppm de inibidor ao sistema, os danos atribuídos à corrosão diminuíram para 12%.

A componente de corrosão (C+dCe) apresenta uma redução na perda de massa de 25,98 mg para 1,01 mg, indicando uma eficiência do inibidor de 96%. Entretanto, pode-se perceber que a componente de erosão não sofreu uma redução quando comparada ao ensaio em condições não-inibidas, além disso apresentou uma maior contribuição percentual com o uso do inibidor.

Segundo BARKER (2012), para determinar o efeito dos inibidores somente no processo erosivo, ensaios em solução saturada com N₂ contendo areia e inibidor devem ser realizados. A partir daí, pode-se investigar a formação da película na superfície da amostra, a adsorção do inibidor na areia ou uma combinação desses fatores, eliminando o efeito da corrosão. Entretanto, deve-se levar em consideração que quando o sistema é saturado apenas com N₂, as condições do meio são

alteradas, ou seja, em um pH mais baixo o efeito do inibidor na erosão pode não ser representativo do sistema real.

A redução da degradação total da corrosão-erosão também pôde ser observada na Figura 51, representando uma eficiência geral do inibidor de 74% no processo de corrosão-erosão. Apesar desse aumento na eficiência geral, o inibidor não conseguiu reduzir os danos por erosão na superfície. Alguns trabalhos de RAMACHANDRAN *et al.* sugerem que a maioria dos inibidores químicos são capazes de reduzir significativamente a componente de corrosão dos danos em meios de corrosão-erosão, mas oferece pouca ou nenhuma resistência à erosão pura (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002; RAMACHANDRAN *et al.*, 2005; RAMACHANDRAN *et al.*, 2003). Algumas pesquisas têm sido desenvolvidas no intuito de reduzir os danos mecânicos atribuídos à corrosão-erosão, entretanto, é fundamental uma compreensão dos mecanismos para auxiliar o desenvolvimento de produtos químicos para controlar esses ambientes.

5.1.2.2. ENSAIOS REALIZADOS APÓS A PRÉ-FORMAÇÃO DO FILME DE FeCO_3

O filme de carbonato de ferro formado na superfície dos aços para esses ensaios foi o mesmo utilizado nos ensaios a 25°C e sua pré-formação foi realizada em célula de vidro, como descrito anteriormente no item 5.1.1.2.1.

A Figura 52 apresenta os resultados de taxa de corrosão obtidos pela técnica de LPR em função do tempo para ensaios sob condições de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão para as amostras pré-filmadas.

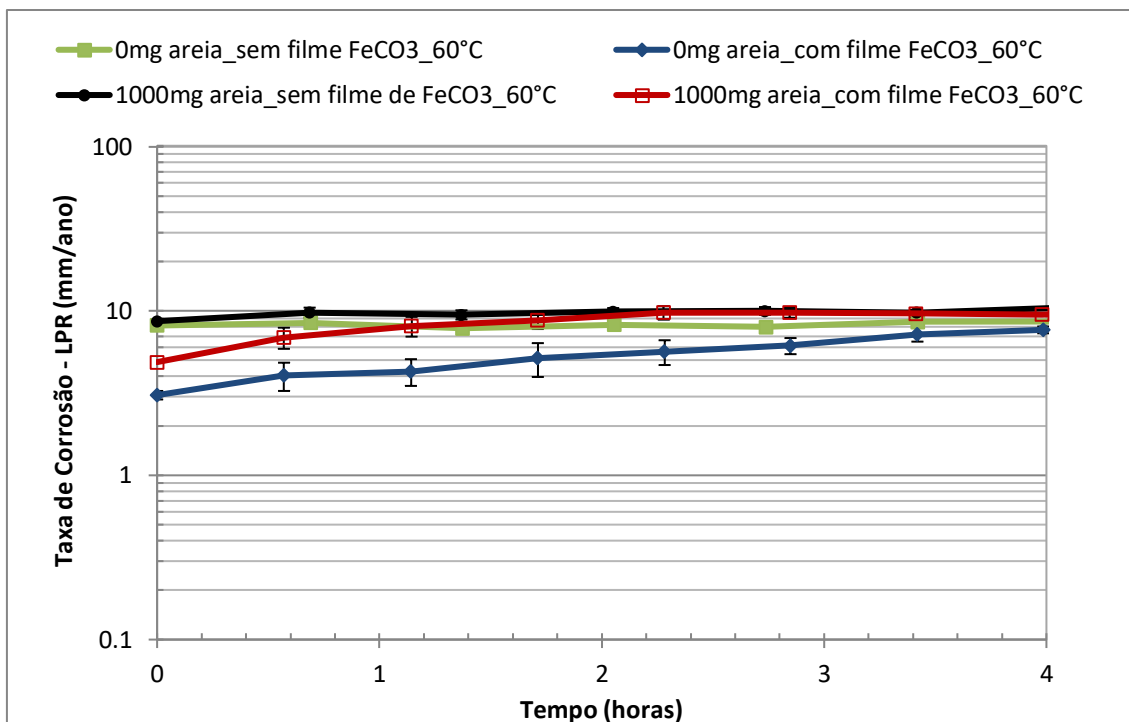


Figura 52: Taxas de corrosão obtidas pela técnica de LPR em função do tempo para amostras expostas a ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão, na presença e ausência de filme de carbonato de ferro (FeCO₃) formado em célula de vidro. Condições de ensaio: 15m/s, 60°C, 0 e 1000 mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.

Nota-se que com o aumento da temperatura de ensaio para 60°C, mesmo sem a adição de partículas sólidas, a taxa de corrosão apresenta uma tendência crescente. Nos ensaios de corrosão induzida por fluxo com a presença de filme de FeCO₃, a taxa de corrosão inicial é de 3,07 mm/ano e antes do término do ensaio atinge valores próximos a 8,6 mm/ano, valor próximo ao obtido nos ensaios sem a presença do filme de FeCO₃. Isso indica que esse filme não está promovendo uma proteção suficiente à superfície do aço. Ou seja, a 60°C, a espessura do filme formado é relativamente tão fina que o próprio fluxo consegue removê-lo ou a dissolução do filme ocorre logo nas primeiras horas de ensaio, deixando a superfície do aço exposta ao processo corrosivo.

Quando a areia é introduzida ao sistema, nota-se que a taxa de corrosão inicial das amostras pré-filmadas é de 4,87 mm/ano, maior que nos ensaios sem a presença de partículas sólidas. Ou seja, a taxa de corrosão apresenta valores maiores desde o início do ensaio, evidenciando que as partículas de areia agilizam o processo de remoção mecânica do filme, deixando a superfície do aço exposta ao processo corrosivo mais rapidamente.

Além disso, com a alta velocidade do fluxo tem-se o aumento da corrosividade do sistema que estaria associado ao aumento da transferência de massa ocasionado pelo aumento da velocidade na superfície do metal. Quanto maior a transferência de massa, maior a homogeneização do meio e menor a concentração de íons na interface metal/solução. Com isso, tem-se uma dificuldade na saturação do carbonato de ferro dificultando a reformação da camada (KLOK, 2017).

Logo, a pré-formação de um filme de maior espessura e mais resistente poderá apresentar melhores resultados, e isso será apresentado nos Capítulos seguintes deste trabalho.

Nesse Setup não foram realizados ensaios na presença do filme de FeCO_3 e inibidor, visto que o filme não permanece na superfície do aço e o inibidor agiria de forma independente.

5.2. RESULTADOS OBTIDOS NO SETUP 2 DO EQUIPAMENTO

Neste SETUP, tem-se a presença de dois tanques, um para armazenamento e preparo da solução e outro para realização dos ensaios. Além disso, este SETUP apresenta 4 bocais ao invés de dois, como observado no SETUP 1 e o controle do oxigênio no sistema é mais rigoroso.

Para todos os ensaios realizados nesse dispositivo utilizou-se a temperatura de 60°C. Inibidores de corrosão, filmes de carbonato de ferro precipitados na superfície e suas possíveis interações foram avaliadas.

5.2.1. ENSAIOS REALIZADOS A 60°C – EFEITO DA TEMPERATURA

5.2.1.1. ENSAIOS NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE INIBIDORES DE CORROSÃO (IC)

A Figura 53 apresenta as variações dos valores de potencial de circuito aberto (OCP) com o tempo para os ensaios de corrosão induzida por fluxo (sem a presença de areia) e corrosão-erosão realizados a 60°C na ausência e presença de inibidor de corrosão no Setup 2 do equipamento.

No SETUP 1 do equipamento não foram realizadas medidas de OCP durante o tempo de ensaio. Entretanto, os valores encontrados para este SETUP também

podem ser utilizados para interpretar os resultados obtidos no SETUP1, para os ensaios realizados na mesma temperatura.

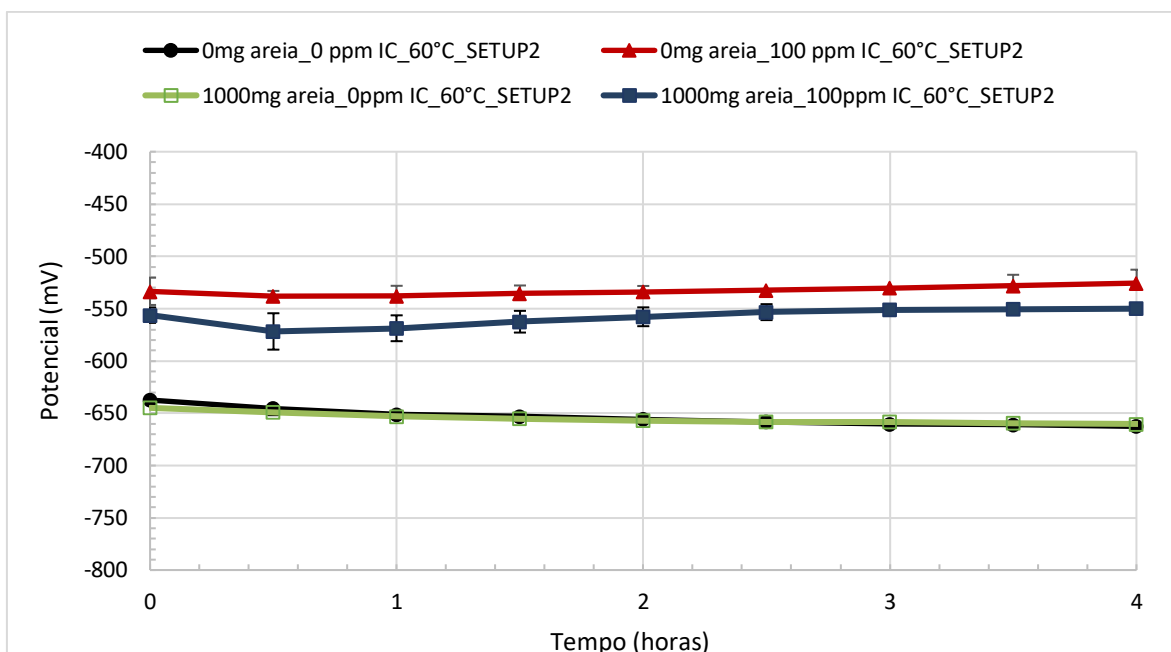


Figura 53: Variação dos valores de OCP em função do tempo para amostras expostas a ensaios de corrosão induzida por fluxo, na presença e ausência de inibidor de corrosão (IC) Condições de ensaio: 15 m/s, 60°C, 0 mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.

O OCP é o potencial do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência quando nenhum potencial ou corrente está sendo aplicado ao sistema. Assim sendo, é possível monitorar o potencial ao longo do tempo e identificar, quando presente, uma variação nos perfis de potencial. Em muitas aplicações, existe o interesse em se acompanhar o valor do potencial de corrosão ao longo do tempo, sendo conveniente fazer um registro contínuo da variação do potencial (KLOK, 2016).

Na Figura 53, tanto na ausência quanto na presença de partículas de areia, nota-se que o potencial de corrosão se mantém constante durante todo o ensaio, sem variação em seu valor na ausência e presença de inibidores de corrosão.

Pode-se observar, contudo, que o uso de inibidor levou a uma elevação do potencial de corrosão do aço carbono para uma região mais positiva em relação ao ensaio sem inibidor.

Nos ensaios de corrosão induzida por fluxo (0mg areia), foi possível identificar que o potencial de corrosão sofre um acréscimo de cerca de 135 mV com o uso do inibidor. A mesma tendência é observada nos ensaios de corrosão-erosão (1000mg

areia), onde o uso do inibidor elevou o potencial de corrosão de -660 mV para -550mV, representando um acréscimo de cerca de 110mV.

É importante destacar que esse aumento no potencial de corrosão, tanto na presença quanto na ausência de partículas de areia, sugere que a ação desse inibidor seja mais anódica e que sua eficiência é baseada na polarização das regiões anódicas do metal, devido à formação de um filme aderente sobre a superfície metálica, que eleva o potencial do metal para valores mais nobres.

Uma comparação nas taxas de corrosão dos ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão realizados a 60°C, na ausência e presença do inibidor de corrosão, pode ser observada na Figura 54.

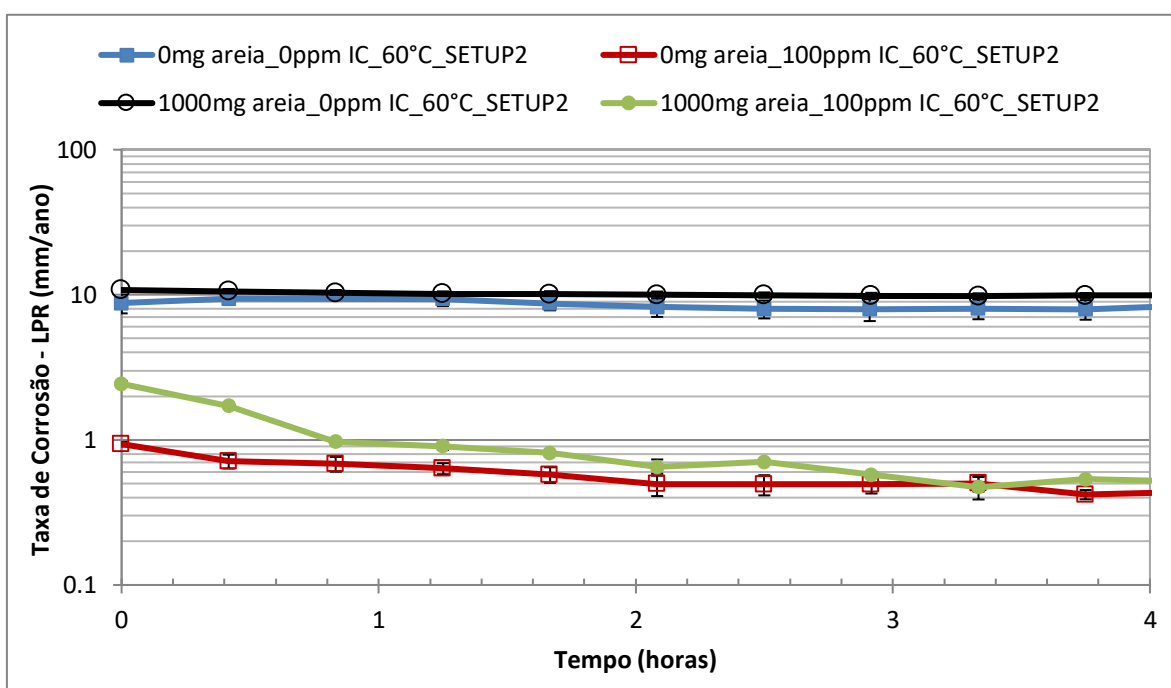


Figura 54: Taxas de corrosão obtidas pela técnica de LPR em função do tempo para amostras expostas a ensaios de corrosão induzida por fluxo, na presença e ausência de inibidor de corrosão (IC) Condições de ensaio: 15 m/s, 60°C, 0 e 1000 mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.

A

Tabela 7 apresenta os coeficientes de Stern-Geary (B) aplicados para o cálculo da taxa de corrosão utilizando os dados LPR.

Tabela 7: Coeficientes de Stern-Geary usados para ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão, na ausência e presença de inibidor de corrosão

	0mg/L areia 0ppm inibidor de corrosão	0mg/L areia 100ppm inibidor de corrosão	1000mg/L areia 0ppm inibidor de corrosão	1000mg/L areia 100ppm inibidor de corrosão
Coeficiente de Stern-Geary (B) mV/decade	23,17	24,08	24,45	21,36

A interpretação dos resultados obtidos nesse item é bem próxima a realizada anteriormente na seção 5.1.2.1. Trata-se de ensaios em branco e com inibidor na ausência e presença de areia a 60°C. A diferença seria apenas no Setup do equipamento utilizado.

Nota-se que os dados referentes a taxa de corrosão ficaram bem próximos para os dois setups. Para os ensaios de corrosão induzida por fluxo (0mg areia), a taxa de corrosão em condições não-inibidas apresentou um valor próximo a $7,96 \pm 0,01$ mm/ ano ao final do ensaio. Com a introdução do uso do inibidor, essa taxa de corrosão foi reduzida para valores próximos a 0,42 mm/ano. Com isso, a eficiência final do inibidor para os ensaios com ausência de partículas de areia foi de aproximadamente 95%.

Nos ensaios de corrosão-erosão (1000mg areia), a presença do inibidor também reduz a taxa de corrosão. Pode-se observar que a taxa de corrosão diminuiu de $9,9 \pm 0,01$ para 0,54 mm/ano, ou seja, uma eficiência final do inibidor de 94,5%.

Ensaio de perda de massa total também foram realizados com o objetivo de identificar a contribuição das componentes de corrosão e de erosão. A Figura 55 apresenta os resultados associados a perda de massa total e das componentes de corrosão e erosão do sistema para ensaios realizados a 60°C com a presença e ausência de inibidores de corrosão.

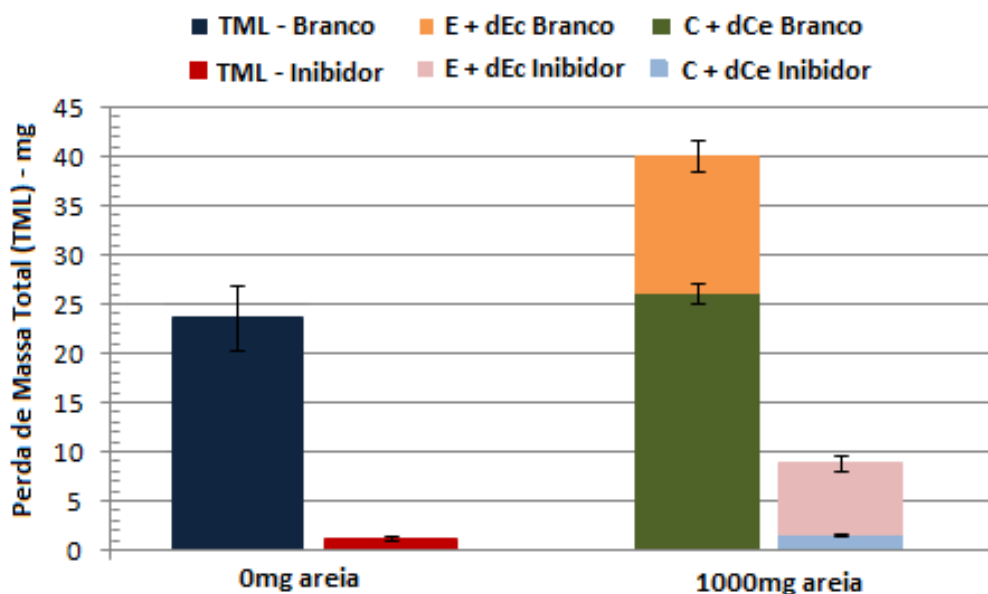


Figura 55: Taxa de degradação total do aço nos ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão expressas em função das componentes de corrosão e erosão em presença e ausência de 100ppm de inibidor de corrosão. Condições de ensaio: 15 m/s, 60°C, 0 e 1000 mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.

A perda de massa nos ensaios sem a presença de areia não apresenta componente relacionada a erosão e portanto está totalmente associada a componente de corrosão, tanto na presença como ausência do inibidor de corrosão. Nota-se que o uso do inibidor foi capaz de reduzir a degradação total de 21 mg para 1,11 mg.

Com a introdução de areia ao sistema, pode-se observar que nas condições não-inibidas o processo é predominantemente dominado pela corrosão, a qual representa 65% da taxa de degradação total do material. Com o uso do inibidor, a contribuição percentual da corrosão diminui para 19%.

A perda de massa do material associada somente à corrosão diminuiu de 26,28 mg para 1,69 mg, representando uma eficiência do inibidor no processo corrosivo de aproximadamente 94%.

Em relação a componente de erosão, pode-se observar que o uso do inibidor reduziu a perda de massa de 13,87 mg para 7,21 mg, indicando uma eficiência do inibidor no processo erosivo de 48%. Entretanto, a contribuição percentual no sistema com o uso de inibidor foi maior do que no ensaio em branco, aproximadamente 81%.

Além disso, pode-se observar que o uso do inibidor foi capaz de reduzir a taxa de degradação total da corrosão-erosão em 78%, enquanto a componente de corrosão é reduzida em 93,25%.

5.2.1.1.1. ANÁLISE DOS PERFIS E DAS SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS PÓS-ENSAIO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE INIBIDOR DE CORROSÃO (IC)

Os perfis das superfícies das amostras após ensaio de corrosão induzida por fluxo na ausência e presença de inibidor de corrosão são mostrados na Figura 56. Para estas análises foi utilizado um perfilômetro de contato da marca Talysurf.

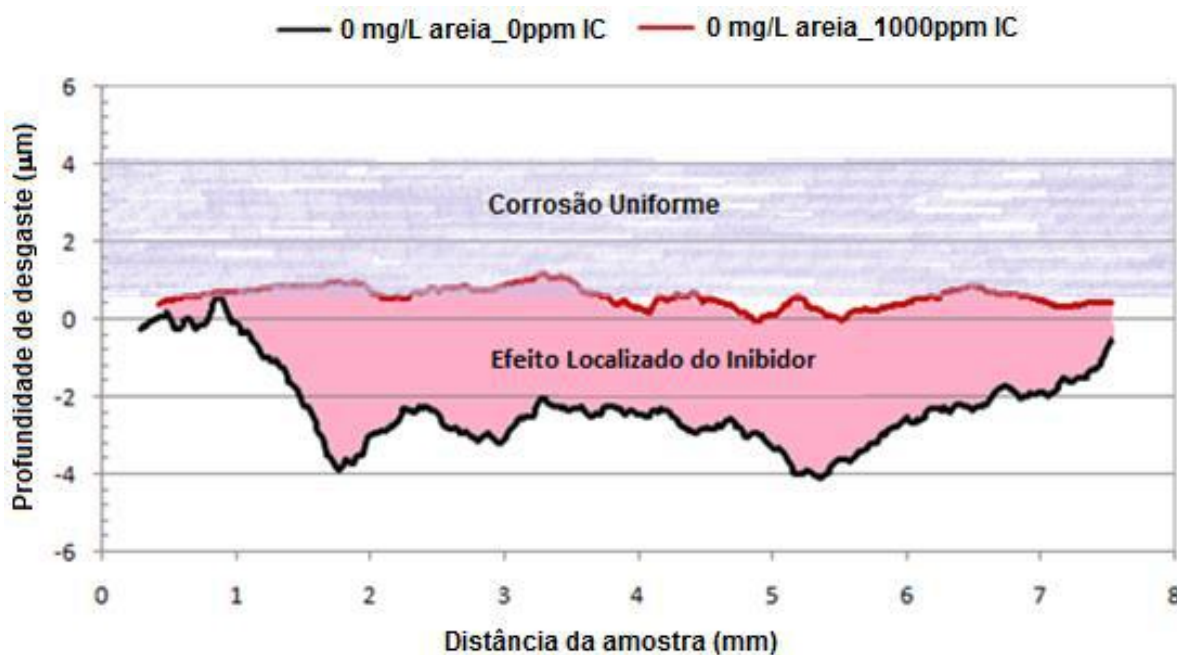


Figura 56: Perfil das amostras após ensaio de corrosão induzida por fluxo na ausência e presença de inibidor de corrosão

A perda de massa total dos ensaios não-inibidos está associada à corrosão uniforme ao longo de toda a superfície do aço somada ao pequeno desgaste criado predominantemente no centro da amostra pela ação das forças hidrodinâmicas. Com o uso do inibidor, tem-se a redução da perda de espessura geral relacionada à corrosão generalizada, levando a um deslocamento da linha de base nos ensaios com uso de inibidor e fazendo com que se tenha uma altura original da amostra diferente. O cálculo da perda de espessura geral foi realizado utilizando os valores obtidos nos ensaios eletroquímicos *in situ* e representado na Figura 56. Nota-se que o inibidor de corrosão é capaz de reduzir a corrosão uniforme assim como o desgaste pela ação das forças hidrodinâmicas, sendo possível observar o efeito localizado do inibidor na Figura 56.

Pode-se observar que nos ensaios de corrosão induzida por fluxo, ou seja, sem a presença de areia no sistema, o corpo de prova não apresentou uma região central

com perfil de desgaste acentuado, mesmo sem a presença do inibidor. Isso estaria indicando que nos ensaios em branco a amostra estaria sofrendo uma dissolução uniforme em toda a superfície com ausência de uma acentuação significativa no centro da amostra e que nos ensaios com o uso do inibidor a provável presença de filme formado pelo inibidor impediu o desgaste somente com o fluxo atingindo a superfície da amostra. Pode-se observar o efeito real do inibidor na profundidade do desgaste da amostra através da área rosa representada na Figura 56.

A Figura 57 apresenta as morfologias da superfície do aço após os ensaios de corrosão induzida por fluxo a 60°C, na ausência e presença de inibidor de corrosão através de imagens obtidas por MEV. As Figuras 57a e c exibem o centro da amostra que foi diretamente atingido pelo fluxo na ausência e presença de inibidor de corrosão, respectivamente. As Figuras 57b e d mostram a área de contorno, ou seja, a região que não foi atingida diretamente pelo fluxo, na ausência e presença de inibidor de corrosão, respectivamente.

Pode-se notar que a superfície da amostra na ausência do uso do inibidor de corrosão apresenta um desgaste elevado tanto na parte central quanto na adjacências, Figura 57a e b, respectivamente. Essa aparência é característica de uma dissolução uniforme em toda a superfície da amostra.

Com o uso do inibidor de corrosão foi possível observar uma melhora significativa na proteção da superfície do aço na área onde não foi diretamente atingida pelo fluxo, Figura 57d. É possível visualizar as marcas originais de polimento na superfície do aço nessa região.

No centro da amostra com o uso de inibidor, Figura 57c, não foi possível observar as marcas de polimento. Entretanto, o desgaste apresentado foi menor do que observado na amostra sem o uso do inibidor de corrosão, evidenciando uma certa proteção da superfície pela ação do inibidor.

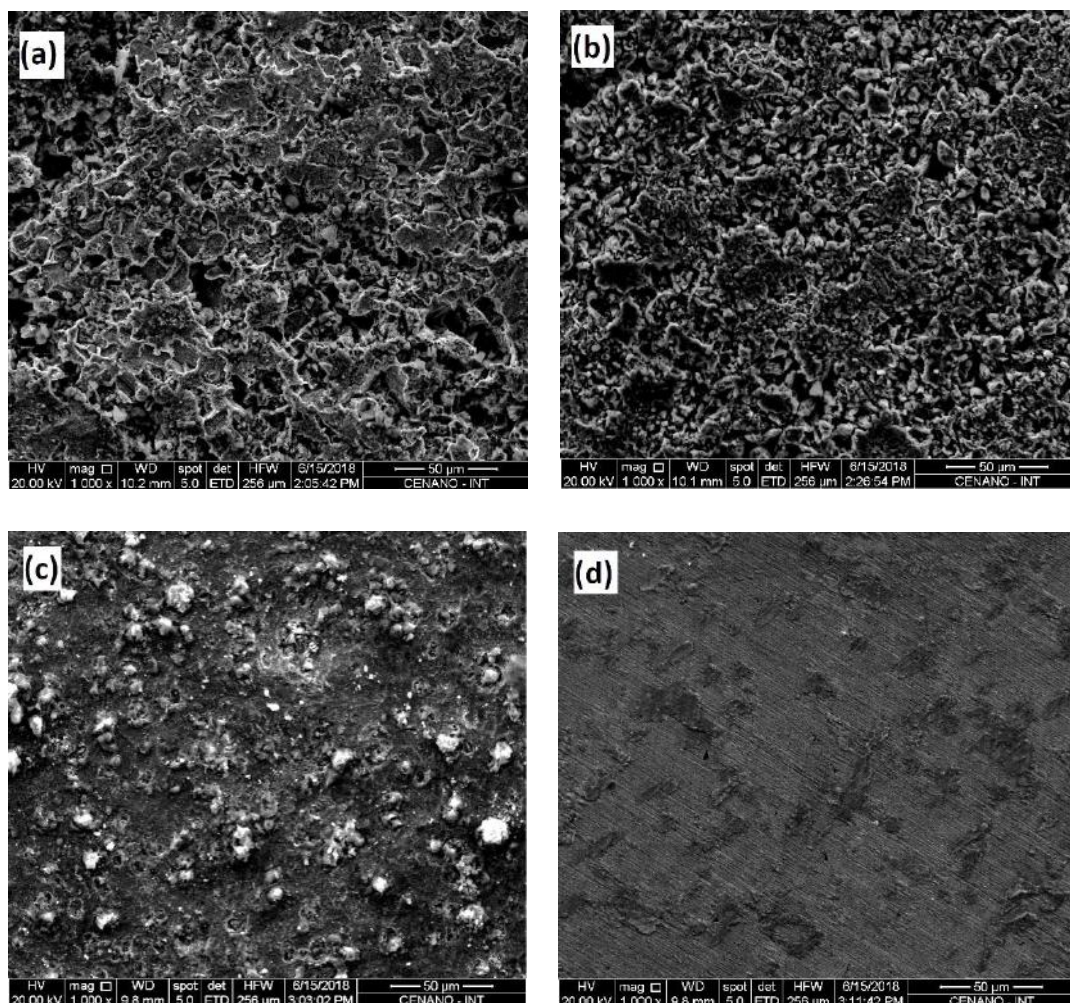


Figura 57: Imagens obtidas por MEV da região (a) sob influência direta do jato de impingimento na ausência de inibidor de corrosão, (b) mais afastada do centro da amostra na ausência de inibidor de corrosão, (c) sob influência direta do jato de impingimento na presença de inibidor de corrosão, (d) mais afastada do centro da amostra na presença de inibidor de corrosão após ensaios de corrosão induzida por fluxo

Com a introdução de partículas sólidas no sistema, pode-se observar, em condições não-inibidas, um desgaste acentuado com profundidade máxima de aproximadamente 15 µm, enquanto que o uso de inibidor reduz essa profundidade máxima para algo em torno de 7,5 µm. Isso indicaria que o inibidor apresenta um efeito localizado, ou seja, além de reduzir a taxa de degradação total consegue reduzir a profundidade máxima do desgaste na região de atingida diretamente pelas partículas sólidas. Esse efeito na redução da profundidade máxima de desgaste pode ser observado pela área amarela representada na Figura 58.

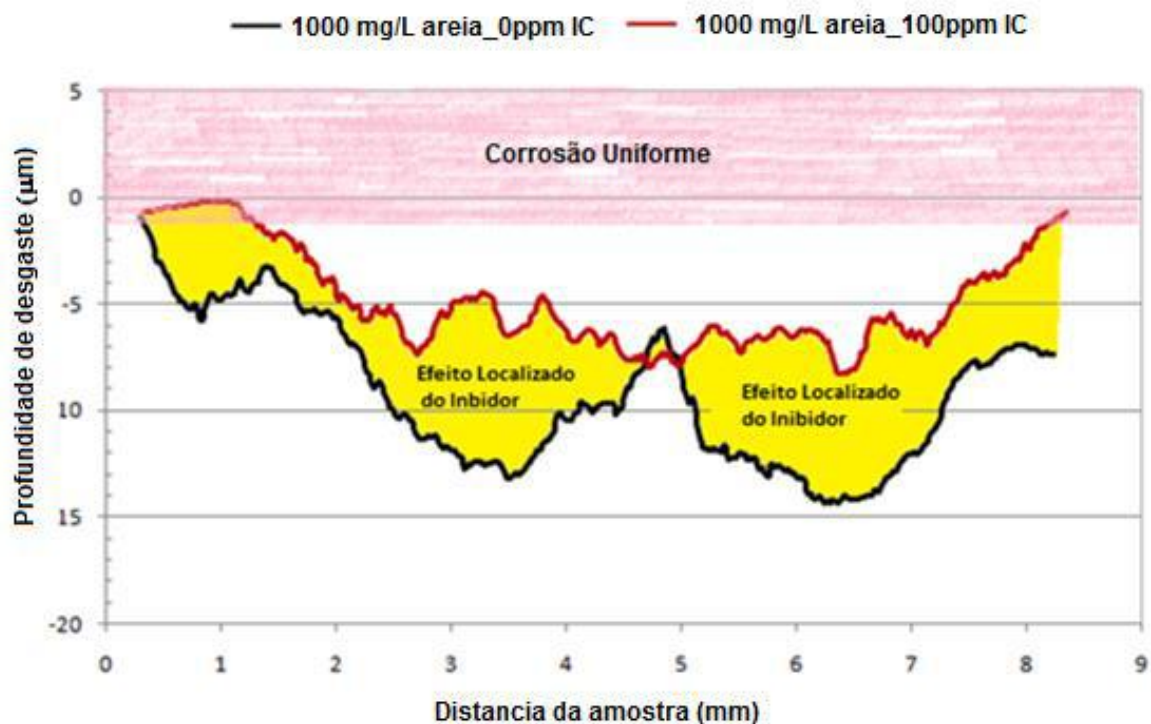


Figura 58: Perfil das amostras após ensaio de corrosão-erosão na ausência e presença de inibidor de corrosão

Os resultados da perfilometria apresentados na Figura 58 estão de acordo tanto com as medidas eletroquímicas obtidas por LPR, quanto com as medidas gravimétricas. Nota-se que no ensaio sem o uso do inibidor, o maior dano está associado à componente de corrosão, sendo representada pela soma entre a corrosão uniforme e o desgaste criado na região central pelo impacto direto das partículas sólidas.

Com o uso do inibidor, deve-se ressaltar que, como mencionado anteriormente, existe o deslocamento de uma linha de base devido ao fato do inibidor reduzir a perda de espessura geral da área circundante associada a corrosão uniforme. Ou seja, a altura original de toda a superfície em cada condição é diferente, pois existe uma grande diferença entre as taxas de corrosão dos ensaios em branco e com o inibidor. Isso poderia indicar que o inibidor pode não conseguir aliviar a profundidade da região impacto direto das partículas, porém reduziria o nível de degradação total. Entretanto, é possível observar que o inibidor apresenta uma eficiência localizada, onde é possível observar uma redução na profundidade do desgaste da região atingida diretamente pelo fluxo com partículas sólidas na presença do inibidor.

A Figura 59 apresenta as morfologias da superfície do aço após os ensaios de corrosão-erosão a 60°C, na ausência e presença de inibidor de corrosão através de

imagens obtidas por MEV. As Figuras 59a e c mostram o centro da amostra que foi diretamente atingido pelo fluxo na ausência e presença de inibidor de corrosão, respectivamente. As Figuras 59b e d mostram a área de contorno dessa região que foi atingida diretamente na ausência e presença de inibidor de corrosão, respectivamente.

Nota-se que a região central da amostra, tanto na presença como na ausência de inibidor de corrosão, apresenta uma deformação plástica proveniente do impacto das partículas de areia. Esta imagem é típica para amostras submetidas a ensaios de corrosão-erosão quando esta região é analisada (BARKER, 2012).

Na ausência do uso de inibidor, a região não afetada diretamente pelas partículas de areia, Figura 59b, apresentou uma dissolução uniforme na superfície da amostra, semelhante ao observado nos ensaios de corrosão induzida por fluxo.

Com o uso do inibidor, poucos sinais de dano por erosão na borda externa da superfície foram observados, Figura 59d. Além disso, não foi possível identificar as marcas originais de polimento que puderam ser observadas na mesma região nos ensaios sem a presença de areia.

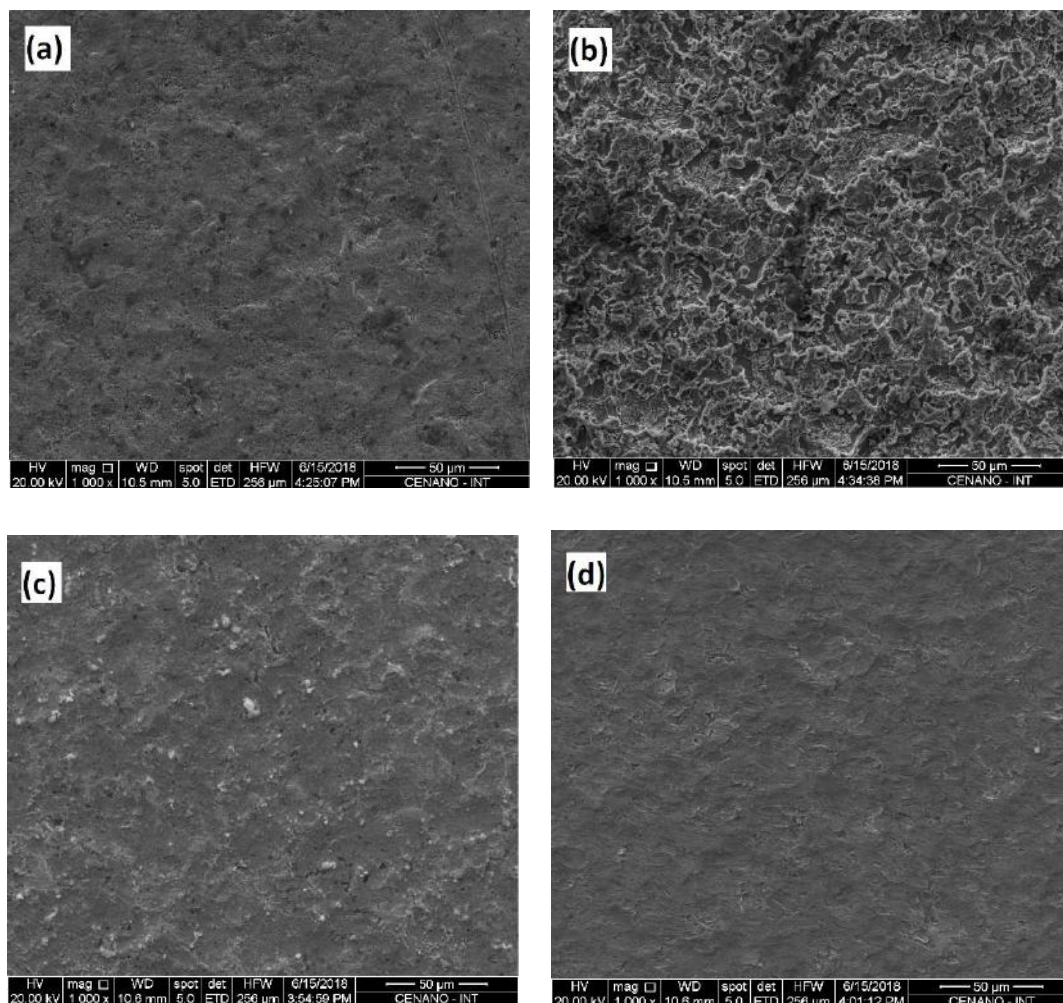


Figura 59: Imagens obtidas por MEV da região (a) sob influência direta do jato de impingimento na ausência de inibidor de corrosão, (b) mais afastada do centro da amostra na ausência de inibidor de corrosão, (c) sob influência direta do jato de impingimento na presença de inibidor de corrosão, (d) mais afastada do centro da amostra na presença de inibidor de corrosão após ensaios de corrosão-erosão

5.2.1.2. ENSAIOS REALIZADOS NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE FILME DE CARBONATO DE FERRO (FeCO_3) COM E SEM O USO DE INIBIDOR DE CORROSÃO

5.2.1.2.1. DESENVOLVIMENTO E ANÁLISE DO FILME DE FeCO_3

Através dos resultados obtidos na seção 5.1.1.2.1., pode-se observar que, apesar da total cobertura da superfície do metal pelo filme de carbonato de ferro, a espessura do filme formado em célula de vidro é relativamente muito fina, sendo facilmente removida após ensaios de corrosão-erosão a 25°C e 60°C.

Com isso, fez-se necessária a formação de um filme mais espesso e mais resistente. Para atingir essas características, foram mantidas as mesmas condições de ensaio da célula de vidro, porém a pressão do ensaio foi aumentada para 30bar com o uso de uma autoclave. As Figuras 60 e 61 mostram as características do novo filme formado. Nota-se que a espessura média do filme formado foi de aproximadamente 57 μm , cerca de 9 vezes maior do que o obtido após ensaios em célula de vidro. Além disso, pode-se observar que esse novo filme atinge uma espessura máxima de 70 μm , o que representaria uma espessura maior do que a profundidade de desgaste do ensaio em branco.

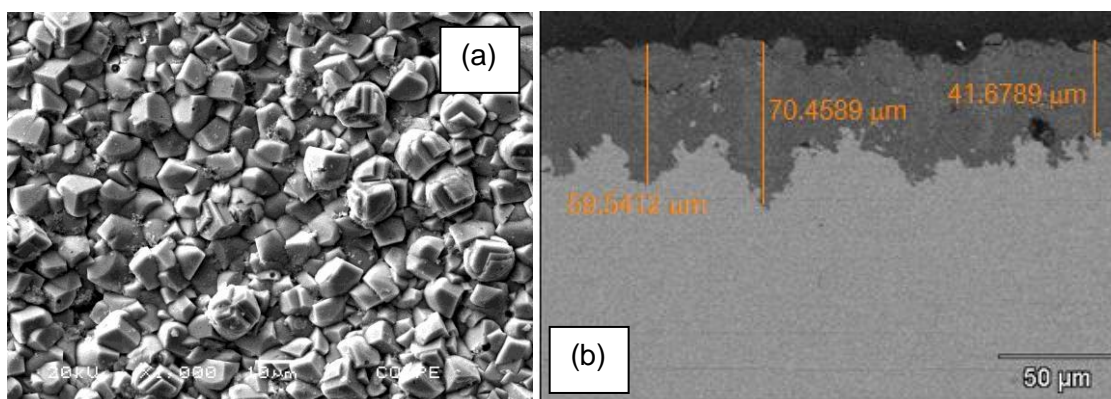


Figura 60: Imagens obtidas por MEV do filme de carbonato (a) formado na superfície do aço com aumento de 1000X e (b) da seção transversal com aumento de 500X após os ensaios de 48h realizados em autoclave.

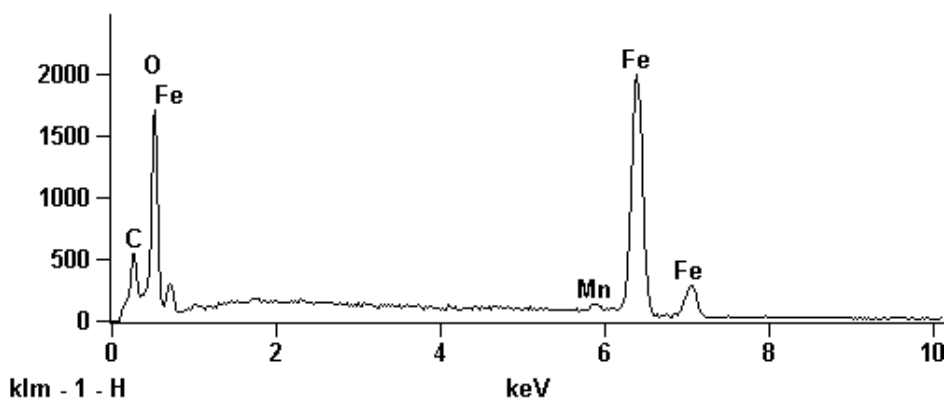


Figura 61: Análise EDS dos cristais de carbonato de ferro precipitados sobre a superfície do aço carbono na forma de produto de corrosão após os ensaios de 48h realizados em autoclave.

5.2.1.2.2. ENSAIOS REALIZADOS APÓS A PRÉ-FORMAÇÃO DO FILME DE FeCO_3

Os ensaios eletroquímicos e gravimétricos a 60°C com a presença do filme de carbonato (FeCO_3) formado em autoclave foram realizados somente no Setup 2 do equipamento. Além disso, foi introduzido o uso de inibidor de corrosão ao sistema com amostras pré-filmadas com o intuito de analisar suas possíveis influências na superfície da amostra.

A Figura 62 apresenta as variações nos valores de OCP dos ensaios de corrosão induzida por fluxo (sem a presença de areia) realizados a 60°C na ausência e presença de inibidor de corrosão e filme de carbonato de ferro.

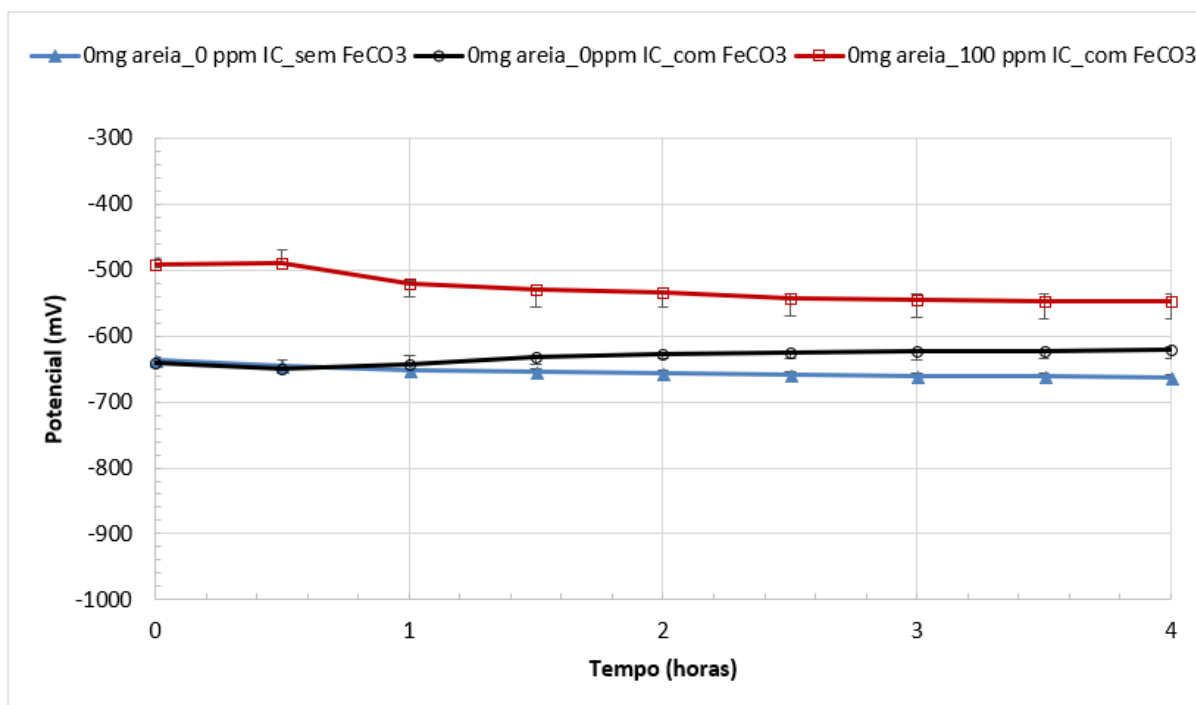


Figura 62: Variação dos valores de OCP em função do tempo para amostras expostas a ensaios de corrosão induzida por fluxo, na presença e ausência de filme de carbonato de ferro e inibidor de corrosão (IC) Condições de ensaio: 15 m/s, 60°C, 0 mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.

Na Figura 62 pode-se observar que o potencial da amostra sem filme pré-formado na superfície e sem o uso de inibidor no ensaio (linha azul) apresentou valor constante durante todo o ensaio como já mencionado anteriormente.

A utilização da amostra com o filme de carbonato de ferro formado previamente em sua superfície apresentou o potencial de corrosão constante até 1h de ensaio e em

seguida foi possível observar um aumento de cerca de 40mV para faixas de potenciais mais positivas (linha preta).

Quando o inibidor é adicionado ao sistema, é possível observar que durante todo o ensaio o potencial apresenta valores mais positivos do que os ensaios sem inibidor. Entretanto, foi possível observar uma queda de 30mV no potencial na primeira 1h de ensaio. Ao término do ensaio, foi possível observar uma diferença de potencial de cerca de 110mV entre o ensaio na presença de filme e inibidor e o ensaio sem a presença de filme e inibidor.

A Figura 63 apresenta as variações nos valores de OCP dos ensaios de corrosão-erosão (com a presença de areia) realizados a 60°C na ausência e presença de inibidor de corrosão e filme de carbonato de ferro. Pode-se notar que o potencial de corrosão das amostras sem o uso de inibidor de corrosão, tanto na presença quanto na ausência do filme de carbonato de ferro, apresentou valores bem próximos, praticamente sobrepostos e constantes durante todo o ensaio.

A adição de inibidor ao sistema provocou um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos, cerca de 130mV, como já mencionado anteriormente.

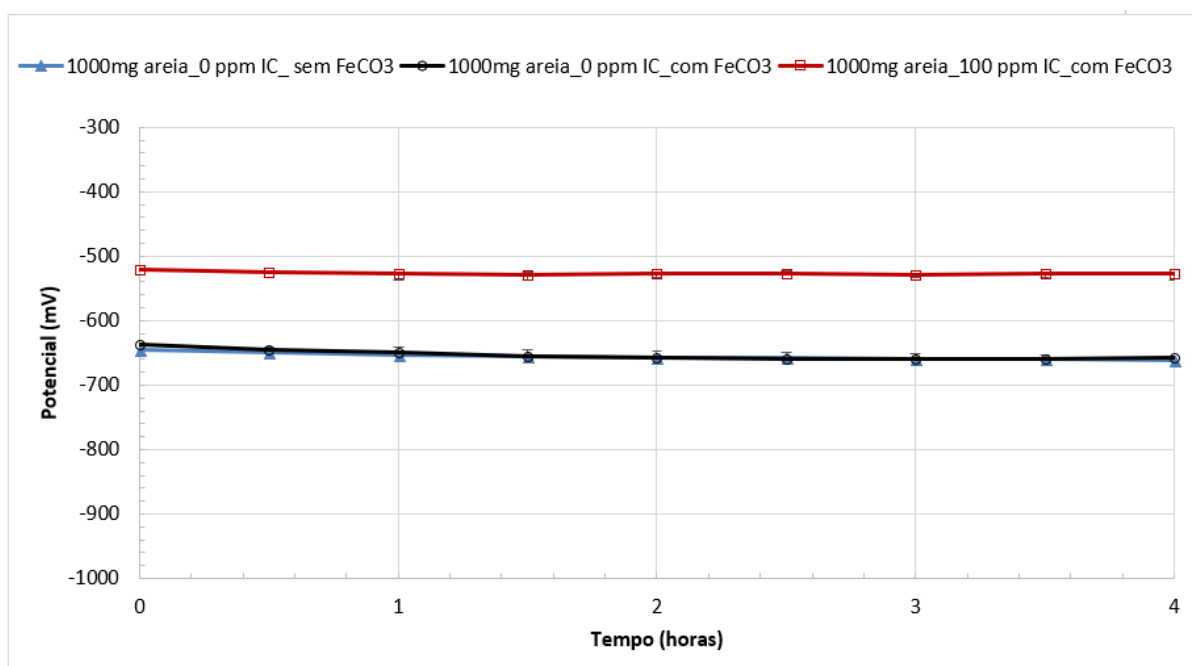


Figura 63: Variação dos valores de OCP em função do tempo para amostras expostas a ensaios de corrosão-erosão, na presença e ausência de filme de carbonato de ferro e inibidor de corrosão (IC)

Condições de ensaio: 15 m/s, 60°C, 1000 mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.

A Figura 64 mostra uma comparação das taxas de corrosão dos ensaios de corrosão induzida por fluxo (sem a presença de areia) realizados a 60°C obtidas a partir das medições de LPR na ausência e presença do inibidor de corrosão e do filme de carbonato de ferro (FeCO_3).

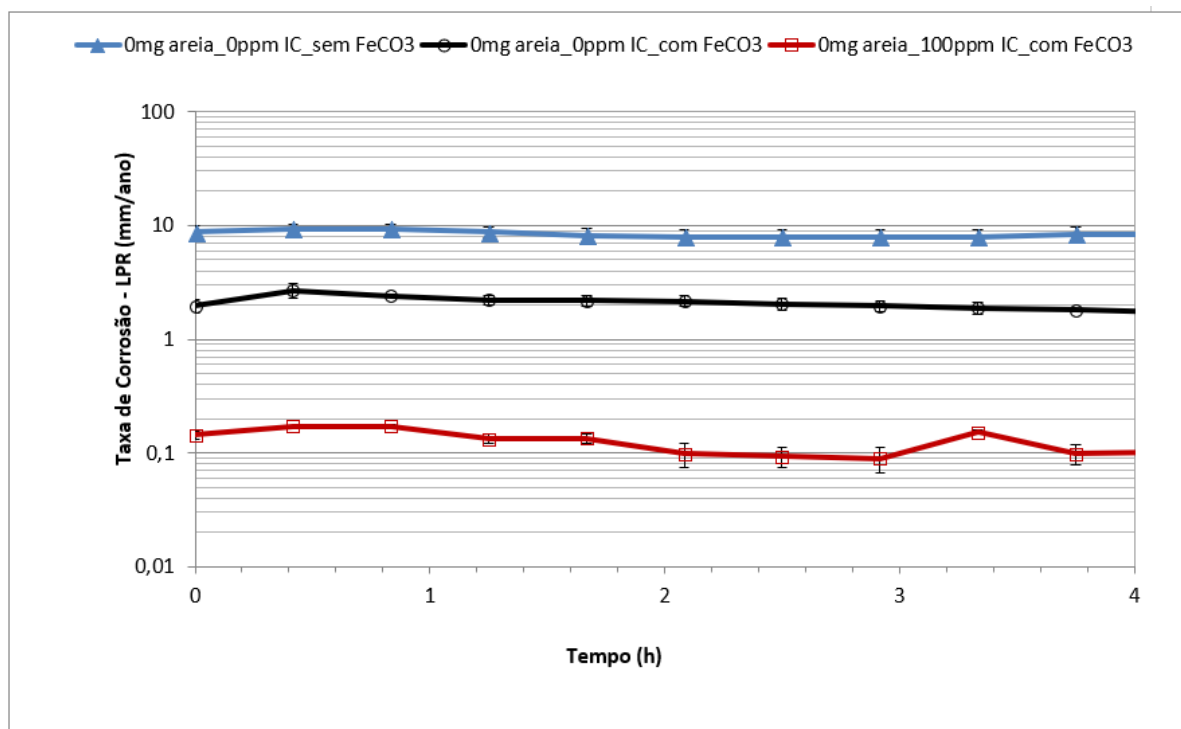


Figura 64: Taxa de corrosão obtidas pela técnica de LPR em função do tempo para amostras expostas a ensaios de corrosão induzida por fluxo, na presença e ausência de filme de carbonato de ferro (FeCO_3) formado em autoclave. Condições de ensaio: 15 m/s, 60°C, 0 mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar

De acordo com a Figura 64, nota-se que apenas o uso do filme de carbonato de ferro (FeCO_3) pré-formado na superfície do aço é capaz de reduzir a taxa de corrosão final do aço em 77% quando comparado ao sistema em branco (7,96 para 1,81 mm/ano). Com a adição de 100 ppm de inibidor ao sistema, quando o filme de FeCO_3 já está presente na superfície do aço, a taxa de corrosão é ainda menor, atingindo valores próximos a 0,1 mm/ano no fim do ensaio.

O valor da taxa de corrosão obtido ao final dos ensaios com filme de FeCO_3 pré-formado e inibidor de corrosão simultaneamente é relativamente mais baixo do que quando somente o inibidor de corrosão foi utilizado, como mostrado na Figura 54. Esse valor é diminuído de 0,42 mm/ano (somente uso de inibidor) para 0,1 mm/ano (filme FeCO_3 e inibidor), indicando que o inibidor é capaz de penetrar e trabalhar em conjunto com a camada de FeCO_3 pré-formada. A proteção é fornecida pelo filme

atuando tanto como uma barreira de difusão para espécies catódicas como também cobrindo porções da superfície do aço e bloqueando a reação de dissolução de ferro. Entretanto, o efeito do fluxo na morfologia final do filme, o padrão de corrosão-erosão e as taxas de corrosão-erosão resultantes de condições de formação de filme precisariam ser avaliados com corpos de prova expostos ao fluxo por períodos mais longos.

A Figura 65 mostra uma comparação das taxas de corrosão dos ensaios de corrosão-erosão (com a presença de areia) realizados a 60°C obtidas a partir das medições de LPR na ausência e presença do inibidor de corrosão e do filme de carbonato de ferro (FeCO_3).

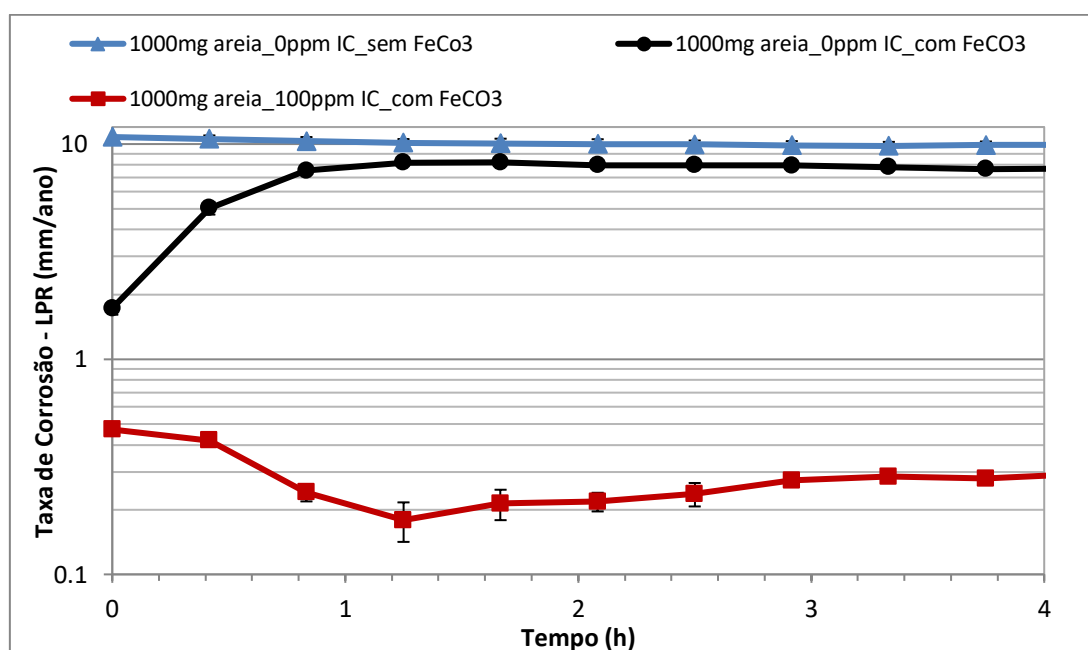


Figura 65: Taxa de corrosão obtidas pela técnica de LPR em função do tempo para amostras expostas a ensaios de corrosão-erosão, na presença e ausência de filme de carbonato de ferro (FeCO_3) formado em autoclave. Condições de ensaio: 15 m/s, 60°C, 1000 mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar

Quando partículas sólidas são adicionadas ao sistema, pode-se observar um acentuado aumento na taxa de corrosão nos ensaios apenas com a presença do filme de FeCO_3 . Nota-se que somente o uso do filme de carbonato de ferro pré-formado na superfície do aço não é suficiente para atenuar o processo corrosivo, fazendo com que aproximadamente após 1h de ensaio a taxa de corrosão atinja valores bem próximos a taxa de corrosão obtida nos ensaios em branco. Isso indicaria uma possível remoção mecânica do filme de FeCO_3 na região de impacto direto das partículas de areia devido a severidade das condições hidrodinâmicas e alta concentração de partículas

de areia. O impacto sucessivo das partículas sólidas contra a superfície do aço impede que o filme protetor se forme novamente naquela região, deixando a superfície do aço exposta ao meio corrosivo.

Esse comportamento também foi descrito por SHADLEY *et al.* (1996), que realizou ensaios em um loop com o aço carbono em meios contendo 4%p de areia em velocidades acima de 5 m/s, observando a remoção da película protetora na superfície do aço.

Entretanto, uma combinação do uso de inibidor com o filme de FeCO_3 apresentou redução em 97% na taxa de corrosão final quando comparado ao ensaio em branco, atingindo valores de taxa de corrosão próximos a 0,3 mm/ano, inferior aos valores obtidos nos ensaios de corrosão-erosão somente com a uso do inibidor (0,54 mm/ano, Figura 54). Esse efeito indicaria que o inibidor de corrosão estaria compensando a dissolução do filme na área de impacto direto das partículas, mantendo essa região protegida ou atuando de forma independente. A possível interferência do inibidor no processo de formação do filme de carbonato de ferro deve ser melhor investigada assim como a realização de ensaios de longa duração.

Apesar da obtenção de um resultado positivo nos resultados eletroquímicos com o uso de inibidores de corrosão em amostras com filmes de carbonato de ferro, o desempenho de determinados inibidores pode ser prejudicado com a presença de carboxilato de ferro e/ou carbonato de ferro na superfície do aço.

A presença de inibidores, segundo CHOKSHI *et al.* (2005), pode diminuir o crescimento do filme de FeCO_3 devido a baixa concentração de Fe^{2+} próxima a superfície do metal e/ou as propriedades de inibição do inibidor de corrosão.

NESIC *et al.* (1995b), observaram que o desempenho de um inibidor à base de imidazolina foi muito pobre na presença de carboxilato e carbonato de ferro. Eles concluíram que as mudanças na superfície do aço causadas pela pré-corrosão foram responsáveis pelo desempenho mais fraco do inibidor, uma vez que a própria camada do filme agiu como uma barreira de difusão para o inibidor.

MALIK (1995) realizou um estudo para avaliar o efeito de um inibidor à base de amina nos filmes de superfície. Ele observou que, na presença do filme de carbonato de ferro, concentrações menores de inibidor pareciam funcionar melhor do que concentrações mais altas. Além disso, ele observou que, na presença de inibidor, houve uma transformação da estrutura superficial do carbonato de ferro.

Além da análise eletroquímica, sabe-se que no meio corrosivo-erosivo deve-se considerar também o efeito erosivo causado pelo impacto das partículas de areia em conjunto com a corrosão. A Figura 66 mostra a perda de massa total, em mg, para amostras com filme de carbonato de ferro (FeCO_3) pré-formado, na presença e

ausência de inibidor de corrosão em ensaios de corrosão-erosão. Como mencionado anteriormente, a perda de massa total foi dividida em componentes de erosão e de corrosão. Entretanto, vale lembrar que os cálculos de perda de massa para os ensaios com amostras com filme de carbonato de ferro pré-formado estão associados a uma perda de massa em conjunto, relacionada tanto a perda de massa do material quanto do filme.

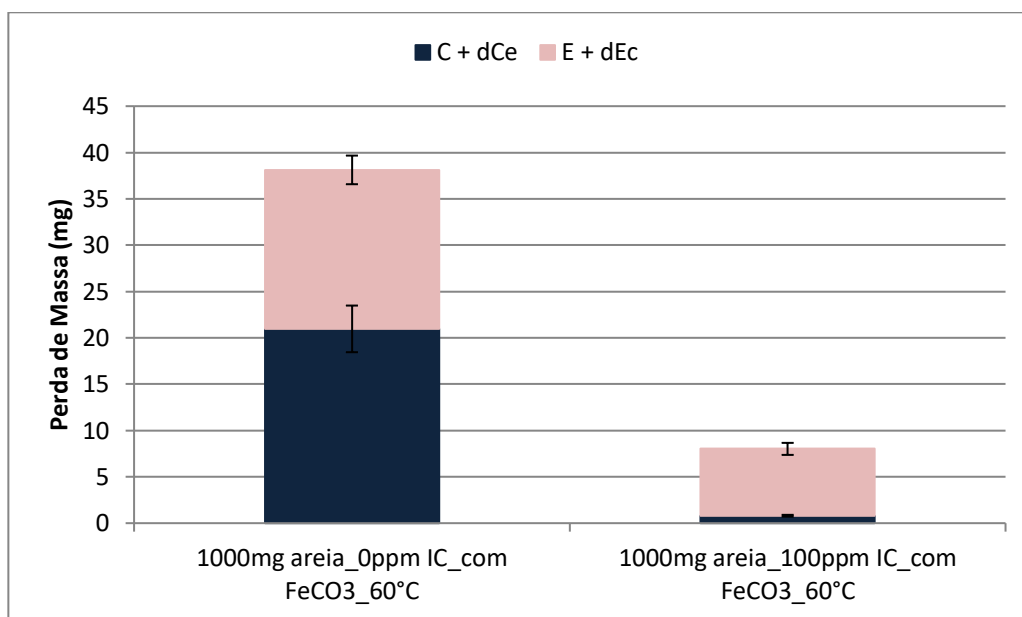


Figura 66: Taxa de degradação total do aço nos ensaios de corrosão-erosão expressas em função das componentes de corrosão e erosão em presença e ausência de 100ppm de inibidor de corrosão e filme de carbonato de ferro (FeCO₃). Condições de ensaio: 15 m/s, 60°C, 1000 mg/L areia, NaCl 3,5% a 1 bar.

De acordo com a Figura 66, a presença apenas do filme de carbonato de ferro é capaz de suprimir a componente de corrosão da degradação no meio de corrosão-erosão, porém a componente de erosão é relativamente alta e resulta em uma taxa de corrosão-erosão semelhante aos ensaios em branco (Figura 54).

Com a adição de 100ppm de inibidor ao sistema, nota-se que a tendência permanece a mesma, ou seja, somente a componente de corrosão é reduzida quando comparada aos ensaios em branco na ausência do filme de FeCO₃.

No entanto, é importante lembrar na Figura 65 tem-se a perda de massa associada tanto o dano associado a camada de FeCO₃ (por efeitos químicos ou mecânicos) quanto o dano ao substrato.

Na Figura 66, pode-se avaliar o efeito do inibidor em conjunto com o filme de carbonato de ferro. Nota-se uma redução não apenas na componente de corrosão,

mas também na componente de erosão do sistema quando comparada ao ensaio apenas com o filme de carbonato de ferro pré-formado na superfície.

A componente de corrosão sofre uma redução na perda de massa de 21mg para 0,8 mg, representando uma eficiência do conjunto filme e inibidor de 96% no processo corrosivo.

A componente de erosão sofre uma redução um pouco menor, de 17 mg para 7,2 mg, representando uma eficiência do conjunto filme e inibidor de 57%.

De uma forma geral, o uso do inibidor e do filme de carbonato de ferro foi capaz de reduzir o dano associado a corrosão-erosão em 76%.

Entretanto, deve-se observar as profundidades de penetração obtidas para cada superfície, para identificar o quão severo foi a remoção desse filme e se o desempenho do inibidor foi suficiente para proteger a área que sofreu colisão direta das partículas de areia.

5.2.1.2.3. ANÁLISE DOS PERFIS DAS AMOSTRAS PÓS-ENSAIO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE FILME DE FeCO_3 E INIBIDOR DE CORROSÃO

Os perfis das superfícies das amostras após os ensaios de corrosão induzida por fluxo na ausência e presença de filme de carbonato de ferro e inibidores de corrosão são mostrados na Figuras 67. Para essa análise foi utilizado um perfilômetro de contato da marca Talysurf.

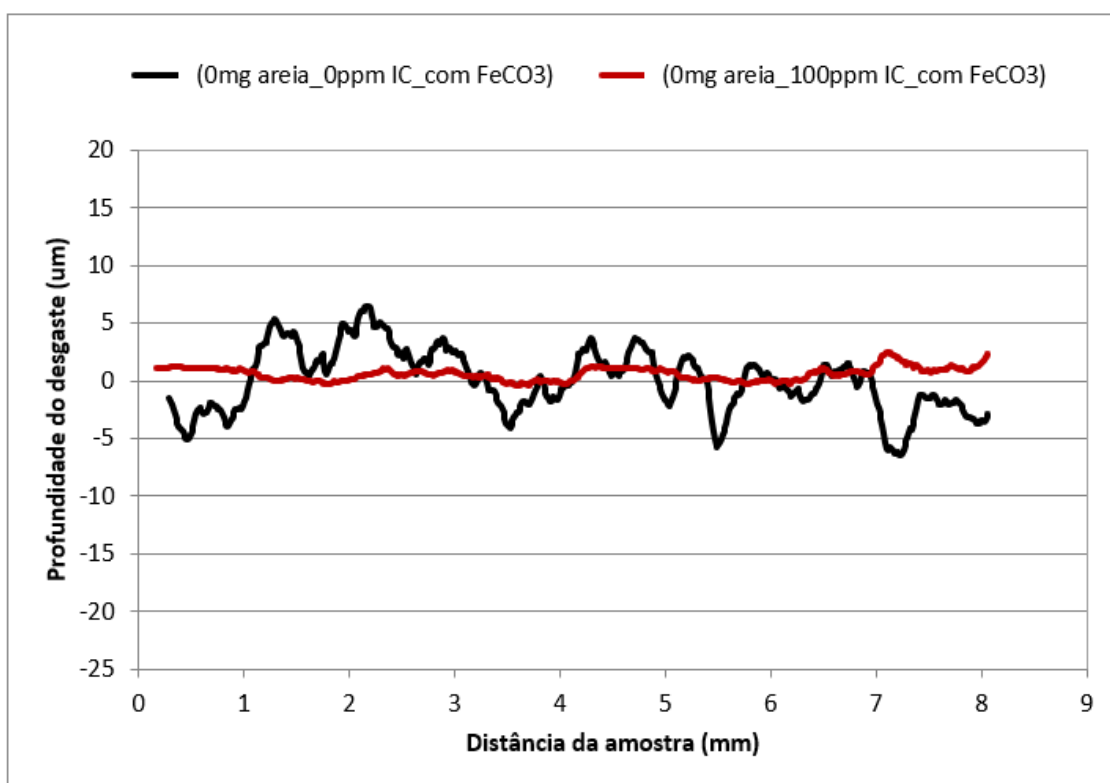


Figura 67: Perfil das amostras pré-filmadas após ensaio de corrosão induzida por fluxo na ausência e presença de inibidor de corrosão

A partir da Figura 67, pode-se observar no perfil das amostras submetidas a ensaios de corrosão induzida por fluxo, que o corpo de prova não apresentou uma região central com desgaste acentuado, ou seja, não é possível observar uma perda de material onde o jato incide diretamente, tanto na presença quanto na ausência do inibidor. A amostra apenas com o uso do filme de carbonato apresentou uma maior rugosidade ao longo de toda a superfície ($\pm 5\mu\text{m}$) ao fim do ensaio, podendo indicar a permanência de parte do filme em determinadas regiões ou uma corrosão generalizada que causaria um maior desgaste, pois com uma possível dissolução do filme o substrato ficaria mais exposto ao meio corrosivo. A partir de imagens obtidas por MEV será possível identificar a permanência ou não do filme de carbonato de ferro na ausência do inibidor.

Já nas amostras pré-filmadas com o uso do inibidor, nota-se que a superfície da amostra não apresenta quase nenhum desgaste e rugosidade, e que provavelmente o filme de carbonato de ferro se mantém, pois os valores de taxa de corrosão obtidas ao longo do ensaio foram menores do que quando so o inibidor foi usado. A partir de imagens da superfície da amostra obtidas por MEV foi possível observar a permanência do filme de carbonato.

A Figura 68 apresenta as morfologias da superfície do aço pré-filmado após os ensaios de corrosão induzida por fluxo a 60°C, na ausência e presença de inibidor. As imagens confirmam os resultados obtidos pela análise eletroquímica e pelo perfil de desgaste. Nota-se que nos ensaios sem o uso do inibidor de corrosão (Figuras 68a e b), o filme de carbonato de ferro não permanece integralmente na superfície do aço, e é removido principalmente na região central da amostra, que apresenta um certo desgaste corrosivo. Não é claro se isto foi efeito da dissolução química ou resultado das forças hidrodinâmicas presentes devido aos efeitos turbulentos do fluxo. Entretanto, as taxas de corrosão desses ensaios apresentam valores menores que nos ensaios em branco, cerca de 77% menor. Além disso, com as análises dos perfis das amostras após os ensaios de corrosão induzida por fluxo, pôde-se notar apenas uma certa rugosidade ao longo de toda a superfície, sem a presença de um desgaste acentuado na região central da amostra.

Com o uso do inibidor de corrosão e do filme de carbonato de ferro (Figura 68c e d), foi possível observar a permanência do filme tanto na região central da amostra, atingida diretamente pelo fluxo quanto na região de contorno após os ensaios de corrosão induzida por fluxo. É possível observar os grãos do filme de carbonato de ferro permanecem uniformemente sob a superfície do aço. Com isso, pôde-se observar que a taxa de corrosão dessa amostra foi cerca de 94% menor do que quando somente o filme de carbonato de ferro foi utilizado (1,81 mm/ano para 0,1 mm/ano. Além disso, sem a presença de areia, pode-se concluir que o filme de carbonato atua em conjunto com o inibidor, adicionando uma proteção a superfície, que atua como uma barreira de difusões de espécies catódicas como também cobrindo a superfície do aço e bloqueando a reação de dissolução do ferro.

Esse resultado ainda está de acordo com o perfil de desgaste obtido para essa amostra. Na Figura 67, é possível observar que o uso do inibidor mantém a superfície da amostra com uma menor rugosidade do que quando somente o filme de carbonato de ferro foi utilizado. Isto sugere que o inibidor é capaz de melhorar a resistência da camada de FeCO_3 à remoção hidrodinâmica, dissolução química ou ambas (SENATORE et al, 2018).

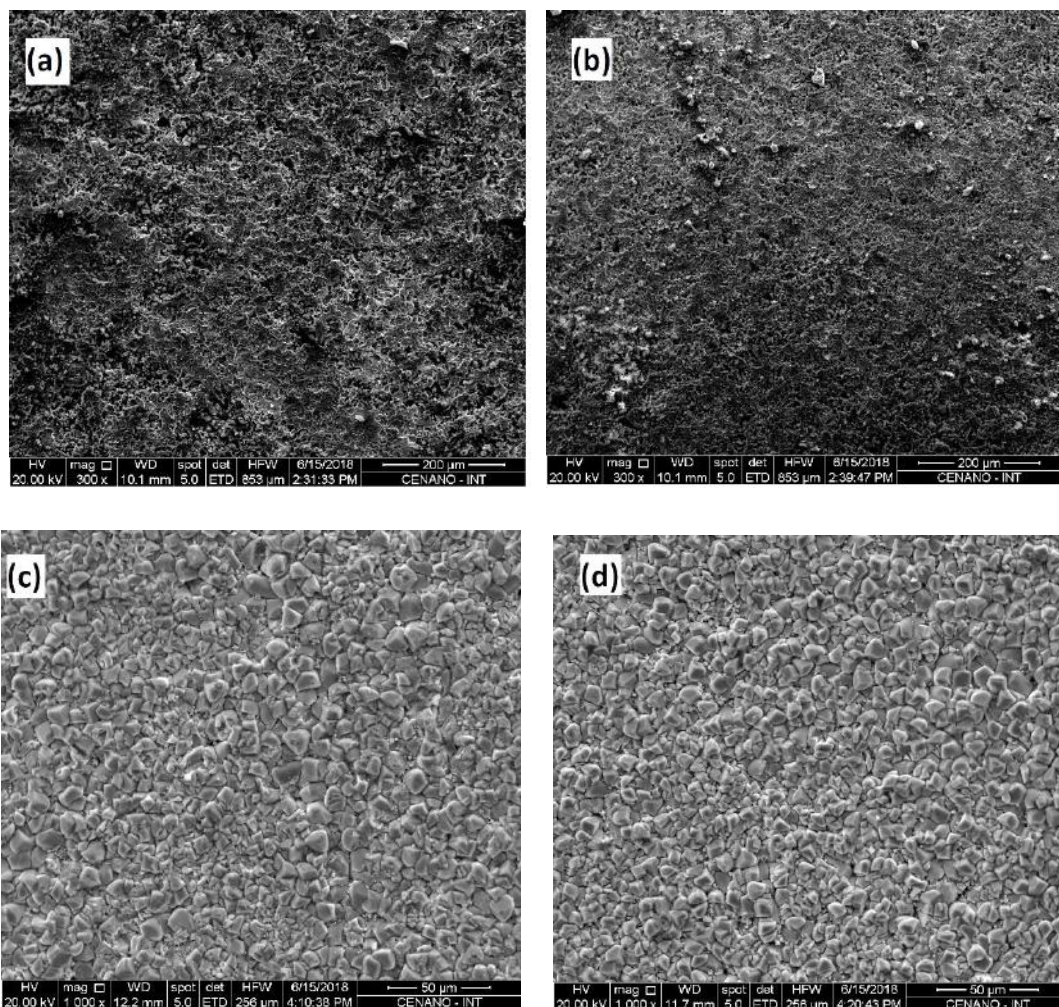


Figura 68: Imagens obtidas por MEV da região (a) sob influência direta do jato de impingimento na presença de FeCO_3 e ausência de inibidor de corrosão, (b) mais afastada do centro da amostra na presença de FeCO_3 e ausência de inibidor de corrosão, (c) sob influência direta do jato de impingimento na presença de FeCO_3 e inibidor de corrosão, (d) mais afastada do centro da amostra na presença de FeCO_3 e de inibidor de corrosão após ensaios de corrosão induzida por fluxo

Com a introdução de partículas sólidas no sistema é possível observar um desgaste acentuado na região central que sofre o impacto direto, tanto com o uso somente do filme de FeCO_3 quanto do conjunto filme e inibidor. A Figura 69 mostra as profundidades de desgaste após os ensaios de corrosão-erosão para amostras pré-

filmadas, na ausência e presença de inibidor de corrosão.

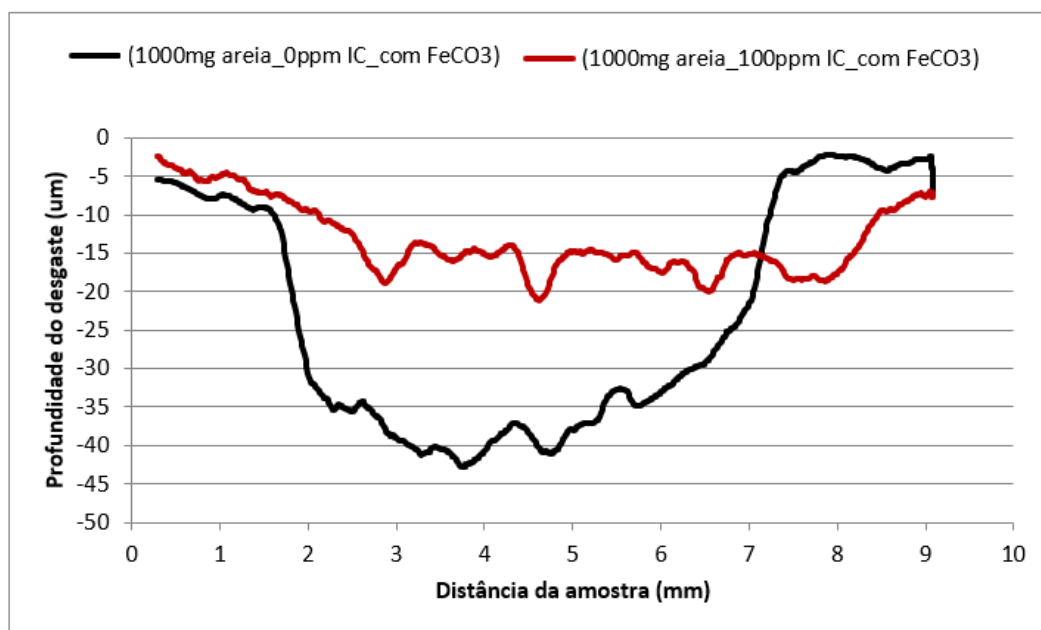


Figura 69: Perfil das amostras pré-filmadas após ensaio de corrosão-erosão na ausência e presença de inibidor de corrosão

Quando somente o filme de FeCO_3 está presente, a profundidade máxima do desgaste é maior e atinge valores próximos a 45 µm. Entretanto, essa profundidade está relacionada tanto a perda de espessura do filme quanto do substrato, não sendo possível saber exatamente quanto do filme ainda permanece na superfície.

Quando o inibidor é adicionado ao sistema, nota-se que a profundidade máxima de desgaste diminui para valores próximos a 20 µm, reduzindo pela metade quando comparado ao uso somente do filme.

Para uma melhor compreensão da ação do inibidor em conjunto com o filme de FeCO_3 na superfície do aço, a Figura 70 apresenta as morfologias da superfície do aço pré-filmado após os ensaios de corrosão-erosão a 60°C, na ausência e presença de inibidor.

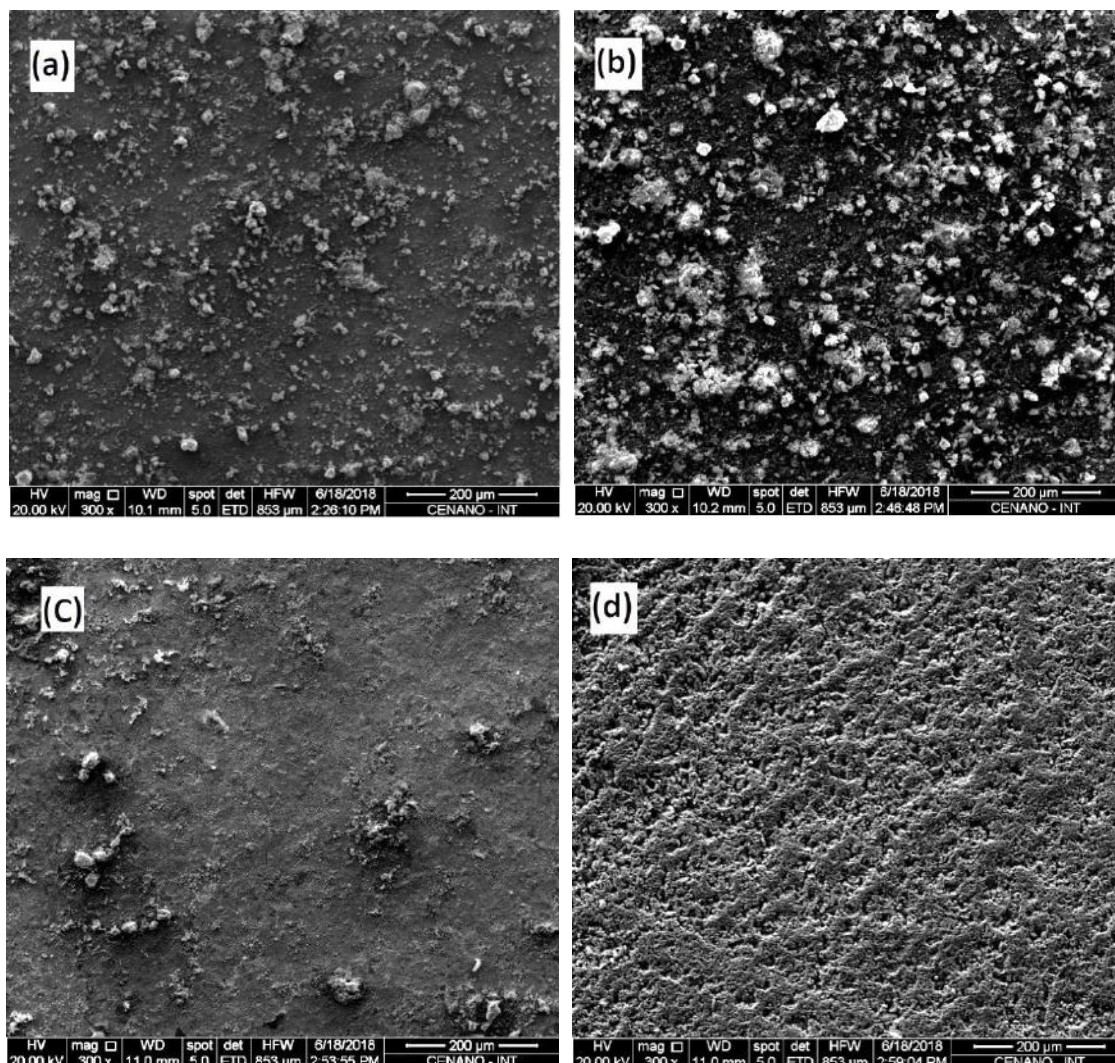


Figura 70: Imagens obtidas por MEV da região (a) sob influência direta do jato de impingimento na presença de FeCO_3 e ausência de inibidor de corrosão, (b) mais afastada do centro da amostra na presença de FeCO_3 e ausência de inibidor de corrosão, (c) sob influência direta do jato de impingimento na presença de FeCO_3 e inibidor de corrosão, (d) mais afastada do centro da amostra na presença de FeCO_3 e de inibidor de corrosão após ensaios de corrosão-erosão

Nas amostras pré-filmadas sem o uso de inibidor (Figura 70a e b), nota-se que a presença de areia remove grande parte do filme de carbonato de ferro e a superfície do aço fica exposta ao ataque corrosivo. Isso confirma os dados obtidos na análise dos perfis da amostra, na qual pode-se observar que na região central a profundidade do desgaste no filme mais substrato atinge valores próximos a $45\mu\text{m}$, Figura 69. Entretanto, não é possível observar uma deformação plástica nessa região, como observado anteriormente para as amostras após ensaios em branco (sem filme de FeCO_3 e sem inibidor), Figura 59a.

O uso de inibidor não evita que o filme seja removido pelas partículas de areia na região central da amostra, Figura 70c. Porém, na região mais afastada do centro,

Figura 70d, é possível observar a integração entre as partículas de carbonato de ferro e um filme que pode ter sido formado pela ação do inibidor. Esse comportamento pode ser melhor visualizado na Figura 71, que apresenta um aumento maior da superfície. Segundo LÓPEZ *et al.* (2005), alguns inibidores são capazes de se incorporar no produto de corrosão e fornecer uma barreira protetora contra o meio corrosivo.

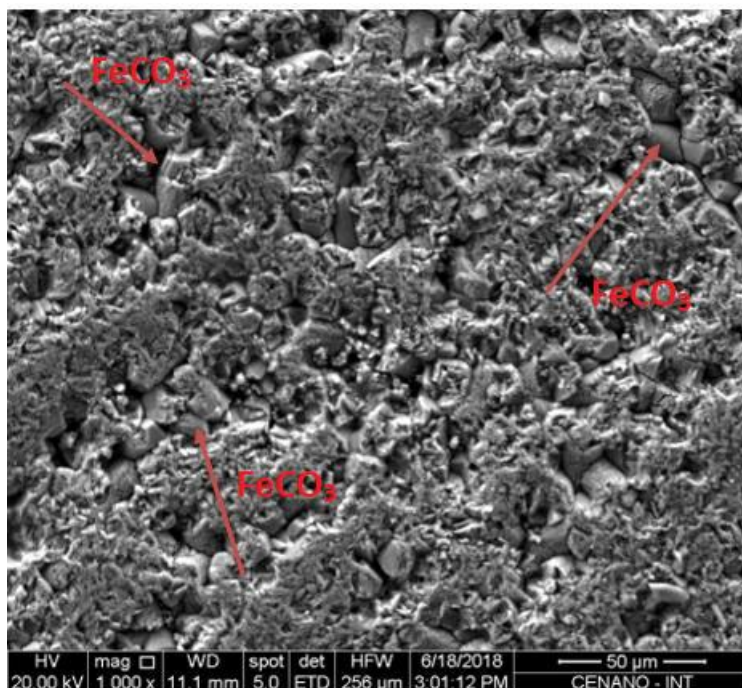


Figura 71: Imagem obtida por MEV da região da amostra não afetada diretamente pelo fluxo com partículas de areia na presença de FeCO_3 e de inibidor de corrosão após ensaios de corrosão-erosão

5.3. INTEGRAÇÃO E RESUMO DOS RESULTADOS ELETROQUÍMICOS OBTIDOS NOS DOIS SETUPS

5.3.1. ENSAIOS APENAS COM O USO DO INIBIDOR DE CORROSÃO A 60°C

Foram realizados ensaios a 60°C com o uso de inibidor de corrosão nos dois setups do equipamento. O uso de 100 ppm do inibidor testado foi capaz de reduzir a componente de corrosão tanto na ausência como na presença de partículas de areia. As Tabelas 8 e 9 apresentam os valores obtidos para a taxa de corrosão no final dos ensaios pela técnica de LPR. Além disso, as tabelas apresentam os valores de eficiência do inibidor para cada setup do equipamento.

Tabela 8: Resumo das eficiências eletroquímicas do inibidor de corrosão após ensaios de corrosão induzida por fluxo (0mg de areia) nos dois setups do equipamento

Setup	Ensaio em Branco	Ensaio com Inibidor	Eficiência eletroquímica do Inibidor sob ação do fluxo
	Taxa de corrosão – LPR (mm/ano)	Taxa de corrosão – LPR (mm/ano)	
1	8,2	0,27	97%
2	7,96	0,42	95%

Tabela 9: Resumo das eficiências eletroquímicas e gravimétricas do inibidor de corrosão após ensaios de corrosão-erosão (1000mg de areia) nos dois setups do equipamento

Setup	Ensaio em Branco		Ensaio com Inibidor		Eficiência do Inibidor na presença de partículas sólidas	
	Taxa de corrosão – LPR (mm/ano)	Taxa de degradação total (mg)	Taxa de corrosão – LPR (mm/ano)	Taxa de degradação total (mg)	Eletroquímica	Gravimétrica
1	9,76	32,88	0,49	8,4	96%	74%
2	9,9	40,15	0,54	8,9	93,25%	78%

Apesar das diferenças entre os setups, ou seja, diferentes números de bocais e tanques, os valores de taxa de corrosão e eficiência do inibidor apresentaram valores bem próximos. Sem a presença de partículas de areia o inibidor garantiu uma eficiência de 95-97%. Nota-se que a eficiência foi calculada através dos dados obtidos por medidas de LPR, portanto chamada de eficiência eletroquímica do inibidor (Tabela 8).

Com a adição de partículas de areia, tem-se o efeito do inibidor tanto na componente de corrosão quanto na componente de erosão. A Tabela 9 apresenta os resultados dos cálculos das eficiências eletroquímicas e gravimétricas do inibidor utilizado nesse estudo. A eficiência gravimétrica apresenta o efeito do inibidor na degradação total do material, ou seja, relacionada tanto a ação eletroquímica do meio quanto a erosão causada pelas partículas sólidas. É possível identificar que o inibidor é mais eficiente na redução da componente de corrosão, na qual diminui em torno de 93-96% nos dois setups. Já em relação a degradação total do aço, pode-se observar que a redução é de apenas 74-78%.

Vale ressaltar que todas as eficiências foram calculadas no final do ensaio, ou seja, com o uso da taxa de corrosão final de cada condição.

5.3.2. ENSAIOS APENAS COM O USO DE FILMES DE FeCO_3 A 60°C

O filme de carbonato de ferro (FeCO_3) utilizado em cada setup do equipamento teve seu desenvolvimento na superfície do aço por técnicas diferentes. Para os ensaios realizados no Setup 1, o filme de carbonato de ferro foi desenvolvido em célula de vidro durante 48h como descrito no item 5.1.1.2.1, apresentando uma espessura média de $6,28\ \mu\text{m}$ (Filme 1). Já o filme testado no Setup 2 do equipamento foi desenvolvido em autoclave por 48h com temperatura e pressão pré-estabelecidas, como descrito no item 5.2.1.2.1, e apresentou espessura média de $57\ \mu\text{m}$ (Filme 2). A Tabela 10 apresenta um resumo dos valores de taxa de corrosão (mm/ano) e eficiência de cada filme de carbonato de ferro (Filme 1 e Filme 2) utilizado nos setups 1 e 2 do equipamento após ensaios de corrosão induzida por fluxo (sem areia).

Como mencionado anteriormente, assim como para o cálculo da eficiência do inibidor, o cálculo da eficiência/persistência dos filmes foi realizado ao final de cada ensaio com a taxa de corrosão obtida nos ensaios de LPR. Onde a persistência do filme está associada a capacidade do filme em se manter íntegro protegendo a superfície do aço.

Tabela 10: Resumo das eficiências de proteção dos filmes de FeCO_3 após ensaios de corrosão induzida por fluxo (0mg areia) nos dois setups do equipamento

Setup	Ensaio em Branco	Ensaio com FeCO_3	Eficiência de proteção do Filme de FeCO_3 sob ação do fluxo
	Taxa de corrosão – LPR (mm/ano)	Taxa de corrosão – LPR (mm/ano)	
1 (Filme 1)	8,6	8,6	0%
2 (Filme 2)	7,96	1,81	77%

Nota-se que o Filme 1 não apresentou uma eficiência de proteção à superfície do aço após os ensaios de corrosão induzida por fluxo. A taxa de corrosão apresentou valores crescentes ao longo do ensaio e após as 3h iniciais se igualou a taxa de corrosão dos ensaios em branco (8,6 mm/ano), então, a eficiência de proteção do filme de FeCO_3 ao final do ensaio foi considerada 0%. Isso está associado tanto a espessura quanto a persistência do filme utilizado, visto que por apresentar uma

espessura muito fina, não consegue permanecer na superfície do aço ao longo do tempo de ensaio, indicando uma possível ocorrência de dissolução do mesmo.

Com a utilização do filme de FeCO_3 mais espesso (Filme 2) foi possível observar uma eficiência de proteção de cerca de 77% ao final do ensaio de corrosão induzida por fluxo (0mg areia). É possível observar que a taxa de corrosão se mantém constante durante a janela de tempo do ensaio de *jet impingement*. Ou seja, com essa nova espessura, o filme consegue permanecer na superfície do aço por mais tempo e garante uma melhor eficiência de proteção contra o processo corrosivo. Entretanto, vale ressaltar que essa eficiência ainda está muito abaixo da eficiência do inibidor nas mesmas condições de ensaio. Nota-se que o inibidor é capaz de reduzir a taxa de corrosão em cerca de 97%.

A Tabela 11 apresenta um resumo dos valores de taxa de corrosão (mm/ano) e a eficiência de proteção de cada filme de carbonato de ferro utilizado nos setups 1 e 2 do equipamento após ensaios de corrosão-erosão (1000mg areia). Apenas a eficiência eletroquímica do filme é apresentada, visto que, para efeito comparativo com o ensaio em branco, a perda de massa total não seria representativa. Isso porque nos ensaios de perda de massa total de amostras pré-filmadas, a degradação total está associada tanto a degradação do filme quanto do substrato.

Tabela 11: Resumo das eficiências de proteção dos filmes de FeCO_3 após ensaios de corrosão-erosão (1000mg areia) nos dois setups do equipamento

Setup	Ensaio em Branco	Ensaio com FeCO_3	Eficiência de proteção do Filme de FeCO_3 na presença de partículas sólidas
	Taxa de corrosão – LPR (mm/ano)	Taxa de corrosão – LPR (mm/ano)	
1 (Filme 1)	9,8	9,8	0%
2 (Filme 2)	9,9	8,2	17%

O Filme 1 utilizado no Setup 1 não resiste aos impactos das partículas de areia e após 1h de ensaio é possível observar que a taxa de corrosão apresenta valores próximos ao ensaio em branco, indicando que esse filme não promove proteção a superfície do aço e sofre além da dissolução eletroquímica uma remoção mecânica.

Já o Filme 2 testado no Setup 2, apesar de resistir ao fluxo (Tabela 10) até o fim do ensaio, com a introdução de partículas sólidas no sistema é possível observar um rápido aumento na taxa de corrosão. Com valores iniciais de 4,87mm/ano e

atingindo o valor de 8,2 mm/ano após 1h do início do ensaio. Com isso, pode-se concluir que este filme é removido mecanicamente logo nas primeiras horas de ensaio. Isto está associado a severidade das condições hidrodinâmicas e alta concentração de partículas de areia.

O impacto sucessivo das partículas sólidas contra a superfície do aço impede que o filme protetor se forme novamente naquela região, deixando a superfície do aço exposta ao meio corrosivo.

5.3.3. ENSAIOS COM O USO DO INIBIDOR DE CORROSÃO EM AMOSTRAS PRÉ-FILMADAS (FeCO_3) – SETUP 2

Com o objetivo de analisar o efeito combinado do inibidor de corrosão e do filme de FeCO_3 , foram realizados ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão em amostras pré-filmadas na presença do inibidor. O filme de carbonato de ferro utilizado para esses ensaios foi o Filme 2, que apresenta uma maior espessura.

A Tabela 12 apresenta um resumo dos resultados obtidos no setup 2 após ensaios de corrosão induzida por fluxo (sem areia) em amostras pré-filmadas com o uso de inibidor de corrosão. Para efeito comparativo, adicionou-se a essa tabela os resultados obtidos nos ensaios apenas com o uso inibidor e apenas com a camada de FeCO_3 . A partir daí, foi possível mostrar a eficiência de proteção do filme, do inibidor e da ação conjunta entre inibidor e filme.

Tabela 12: Resumo dos dados obtidos após ensaios de corrosão induzida por fluxo (0mg areia) em amostras pré-filmadas na ausência e presença de inibidor e em amostras sem filme com o uso do inibidor no sistema (Setup 2 do equipamento)

Ensaio com o uso do inibidor	Ensaio com FeCO_3 pré-formado na superfície do aço	Ensaio com o uso do inibidor + FeCO_3	Eficiência eletroquímica do inibidor sob influência do fluxo	Eficiência de proteção do filme de FeCO_3 sob influência do fluxo	Eficiência do Inibidor + FeCO_3 sob influência do fluxo
Taxa de corrosão – LPR (mm/ano)	Taxa de corrosão – LPR (mm/ano)	Taxa de corrosão – LPR (mm/ano)			
0,42	1,81	0,1	95%	77%	98,7%

Observa-se que nos ensaios de corrosão induzida por fluxo (0mg areia) o uso concomitante do filme de carbonato de ferro e do inibidor aumenta a eficiência de proteção 95% para 98,7% quando comparado com o uso somente do inibidor sem o filme de FeCO_3 pré-formado na superfície do aço. Além disso, pode-se perceber que o uso somente do filme de FeCO_3 não apresenta uma eficiência muito boa após o tempo de ensaio, como já mencionado anteriormente, provavelmente esse filme não permanecerá na superfície do aço após ensaios de longa duração.

Pode-se concluir que em um meio sem a presença de areia, o inibidor é capaz de trabalhar em conjunto com a camada de FeCO_3 proporcionando uma maior proteção contra o processo corrosivo, ou seja diminuindo a difusão de espécies catódicas e bloqueando a reação de dissolução do ferro. Entretanto, não se sabe a persistência do filme e a durabilidade da ação do inibidor em ensaios mais longos.

A Tabela 13 apresenta um resumo dos valores das taxas de corrosão obtidas pela técnica de LPR, assim como as eficiências eletroquímicas obtidas para a camada de FeCO_3 e para o inibidor de corrosão, após ensaios de corrosão-erosão.

Tabela 13: Resumo dos dados obtidos após ensaios de corrosão-erosão (1000mg areia) em amostras pré-filmadas na ausência e presença de inibidor e em amostras sem filme com o uso do inibidor no sistema (Setup 2 do equipamento)

Ensaio com o uso do inibidor	Ensaio com FeCO_3 pré-formado na superfície do aço	Ensaio com o uso do inibidor + FeCO_3	Eficiência Eletroquímica do inibidor na presença de partículas sólidas	Eficiência de proteção do filme de FeCO_3 na presença de partículas sólidas	Eficiência do Inibidor + FeCO_3 na presença de partículas sólidas
Taxa de corrosão – LPR (mm/ano)	Taxa de corrosão – LPR (mm/ano)	Taxa de corrosão – LPR (mm/ano)			
0,54	8,2	0,3	94,5%	17%	97%

A presença de areia no sistema agrava as condições de ensaio, visto que além da corrosão eletroquímica tem-se a erosão mecânica do sistema. Como mencionado anteriormente, nesse tópico só será possível fazer a comparação das eficiências eletroquímicas, visto que o cálculo da degradação total do sistema quando amostras pré-filmadas foram utilizadas foi efetuado como uma soma dos efeitos do substrato e no filme. E por esse motivo, não se pode comparar numericamente a degradação total

de amostras com filme de FeCO_3 e amostras limpas com o uso somente do inibidor de corrosão.

De acordo com a Tabela 13, nota-se que o uso de inibidor de corrosão em amostras pré-filmadas reduz significativamente a taxa de corrosão quando comparada ao efeito somente da camada de FeCO_3 . Esse efeito poderia indicar que o inibidor de corrosão estaria compensando o efeito do filme de FeCO_3 na região onde essa camada é removida pelo impacto direto das partículas. Ou seja, a região central na amostra que teria o substrato exposto ao meio receberia uma proteção pela ação do inibidor. Além disso, o inibidor pode estar agindo em conjunto com a camada de FeCO_3 nas regiões mais afastadas no centro e assim melhorando a proteção da superfície contra o processo corrosivo.

Assim como nos ensaios sem a presença de areia, o efeito conjunto da camada de FeCO_3 e do inibidor pode ser observado através das melhores eficiências apresentadas quando comparadas as eficiências obtidas somente com o uso do produto químico para inibir a corrosão.

Entretanto, a possível interferência do inibidor no processo de formação do filme de carbonato de ferro deve ser melhor investigada assim como a realização de ensaios de mais longa duração.

5.4. ENSAIOS COMPLEMENTARES

Considerando os resultados apresentados anteriormente, alguns ensaios estáticos foram necessários para avaliar a estabilidade do filme de carbonato de ferro (FeCO_3) e a interferência do mesmo na atuação do inibidor de corrosão em ensaios de longa duração (48h), sem a presença de fluxo e partículas sólidas.

A capacidade de proteção deste filme é dependente da sua estabilidade, podendo controlar a taxa de corrosão e o tipo de corrosão (KERMANI & MORSHED, 2003).

É importante destacar que, assim como nos ensaios de *jet impingement*, a entrada de O_2 no sistema foi rigorosamente controlada visto que o O_2 por ser um forte oxidante é capaz de acelerar o processo de corrosão do material, já que a cinética da redução do O_2 no metal é rápida.

De acordo com a literatura, a presença apenas de vestígios de O_2 faz com que as taxas de corrosão do aço aumentem. Isto acontece porque o O_2 torna o filme de FeCO_3 menos protetor e quando interage com inibidores de corrosão, fazem estes perder a sua eficiência (CARREIRA, 2016).

A Figura 72 apresenta os resultados eletroquímicos obtidos pela técnica de LPR durante 48h de ensaio estático na ausência e presença de inibidor de corrosão, sem a camada de FeCO_3 na superfície do aço. Pode-se observar que a taxa de corrosão permanece constante tanto na presença quanto na ausência do inibidor de corrosão até o final do ensaio.

Como já era esperado os valores apresentados para taxa de corrosão são menores do que no sistema de *jet impingement*, isso porque agora o sistema não está submetido a condições hidrodinâmicas severas. Além disso, foi possível confirmar que o inibidor (100 ppm) mantém a sua ação protetora durante as 48h, quando não submetido a fluxo e partículas sólidas.

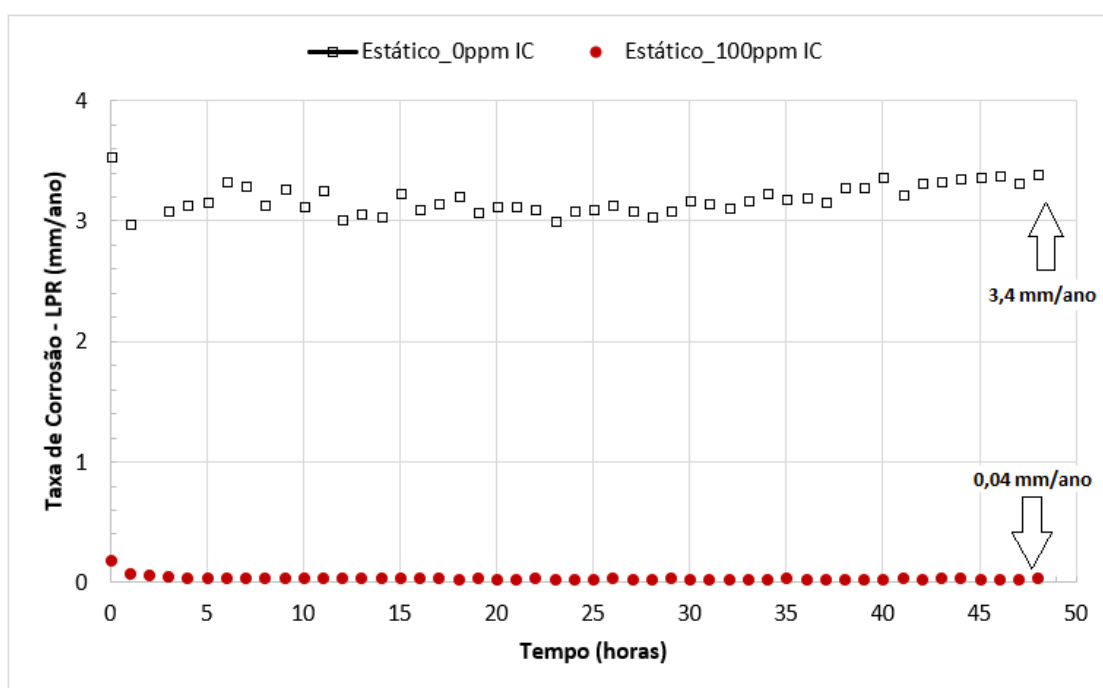


Figura 72: Taxas de corrosão obtidas pela técnica de LPR em função do tempo para amostras expostas a ensaios estáticos na ausência e presença de inibidor de corrosão, sem a camada de FeCO_3 . Condições de ensaio: Estático, 60°C, NaCl 3,5%, pH 3,8, 48h

A Figura 73 apresenta os valores de taxa de corrosão para amostras com uma camada de FeCO_3 pré-formada na superfície, na ausência e presença de inibidor de corrosão. Além disso, evidencia a janela de trabalho utilizada nos ensaios de *jet impingement*, cerca de 6h de duração.

É possível observar que o uso somente de amostras pré-filmadas corresponde a um acréscimo na taxa de corrosão até valores bem próximos aos obtidos nos

ensaios sem filme e sem inibidor, como mostrado na Figura 72. Entretanto, nas primeiras horas de ensaio foi possível observar um decréscimo na taxa de corrosão, indicando que dentro da janela de utilização do *jet impingement* esse filme não perderia sua ação protetora. Em seguida, o aumento da taxa de corrosão se mostra bem acentuado, atingindo valores próximos a 3,6 mm/ano, indicando que após um tempo o filme de carbonato de ferro perde sua característica protetora.

Quando o inibidor de corrosão é adicionado ao sistema, nota-se que a taxa de corrosão se mantém em valores próximos a 0,11 mm/ano. Nesse caso, esse valor de taxa de corrosão é maior do que quando somente o inibidor de corrosão é utilizado no sistema, indicando que parte do filme pode permanecer na superfície do aço, não promovendo a proteção e atrapalhando a ação individual do inibidor. Através de imagens obtidas no MEV será possível identificar se o substrato fica exposto ao meio corrosivo após dissolução do filme e essa redução na taxa de corrosão após as 48h de ensaio estaria associada apenas a ação do inibidor.

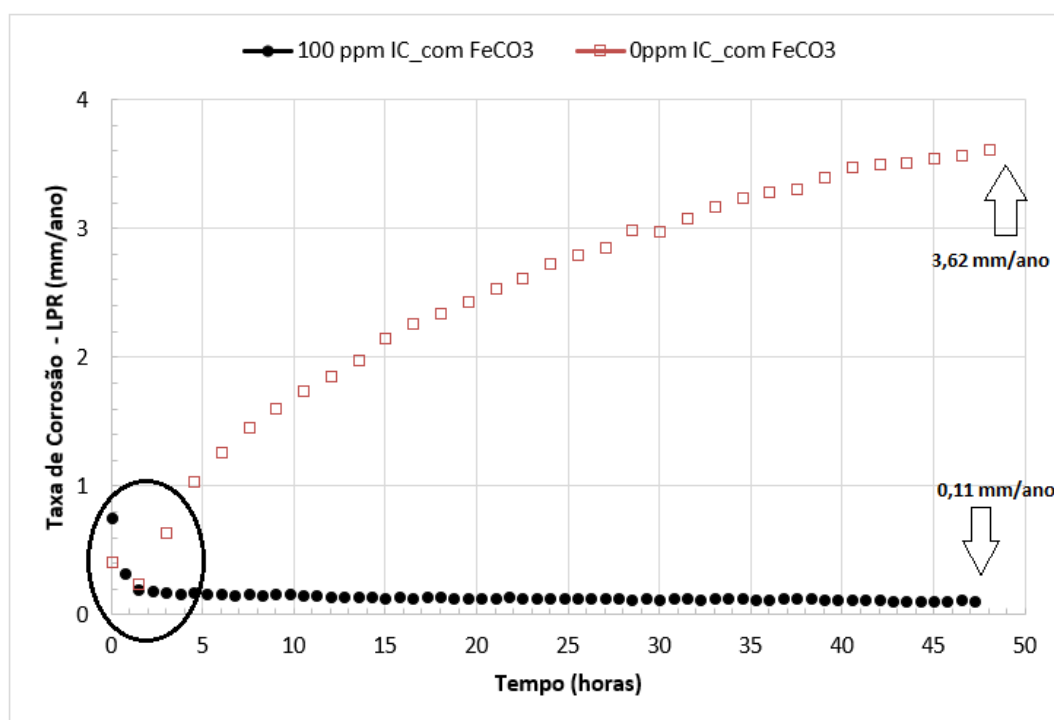


Figura 73: Taxas de corrosão obtidas pela técnica de LPR em função do tempo para amostras expostas a ensaios estáticos na presença de filme de carbonato de ferro com e sem a utilização de inibidor de corrosão. Condições de ensaio: Estático, 60°C, NaCl 3,5%, pH 3,8, 48h

As Figuras 74 e 75 mostram as imagens das superfícies do aço pre-filmado obtidas por MEV após os ensaios estáticos de 48h na ausência e presença de inibidor de corrosão, respectivamente. Para a realização das análises *ex situ*, após a

realização das medidas experimentais, as amostras foram lavadas com água destilada e imediatamente armazenadas em um dessecador. Esse procedimento não impede de que haja um crescimento de um filme de óxido de ferro ao ar, mas minimiza esse processo.

Nos ensaios apenas com o filme de FeCO_3 formado na superfície do aço, Figura 74, é possível observar a permanência do filme na superfície do aço apesar do aumento da taxa de corrosão observado anteriormente (Figura 73). Entretanto, nota-se que o filme apresenta algumas alterações em sua morfologia após as 48h de ensaio, sendo possível identificar cavidades que podem representar uma desintegração do filme, ocasionada pelo desprendimento de partículas do produto de corrosão que se diluem na solução. Além disso, uma possível redução na espessura do filme, causada pela dissolução após o ensaio de longa duração, poderia explicar esse aumento excessivo na taxa de corrosão, fazendo com que o filme perca a sua eficiência de proteção ao final do ensaio. Entretanto, essa perda de eficiência do filme necessita ser estudada mais detalhadamente para melhores conclusões.

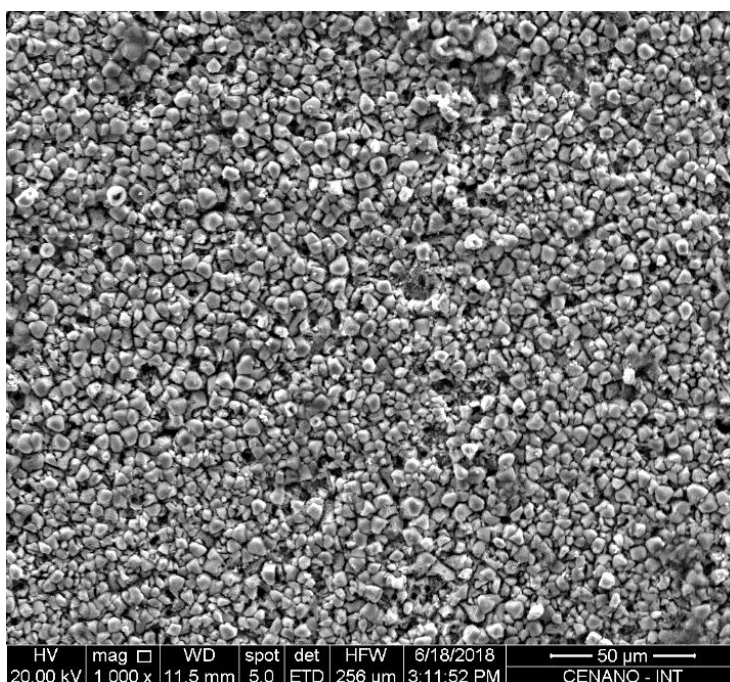


Figura 74: Imagem da superfície do aço obtida por MEV após ensaios estáticos de 48h realizados em amostras pré-filmadas na ausência de inibidor de corrosão

Na Figura 75 tem-se a imagem da superfície do aço obtidas por MEV após ensaios estáticos de 48h na presença de filme de FeCO_3 e inibidor de corrosão. Observando-se a imagem, não é possível observar a presença do filme de carbonato

de ferro na superfície do aço ao fim do ensaio. Entretanto, a taxa de corrosão apresenta valores constantes e próximos a 0,11mm/ano (Figura 73), que provavelmente está associada à ação única do inibidor na superfície do aço. Segundo Choksi et al. (2005), a presença de inibidores pode diminuir o crescimento do filme de FeCO_3 devido a baixa concentração de Fe^{2+} próxima a superfície do metal e/ou as propriedades de inibição do inibidor de corrosão. Ou seja, com o tempo de ensaio a camada de FeCO_3 não permaneceria na superfície do aço e a queda na taxa de corrosão estaria associada somente a ação do inibidor de corrosão.

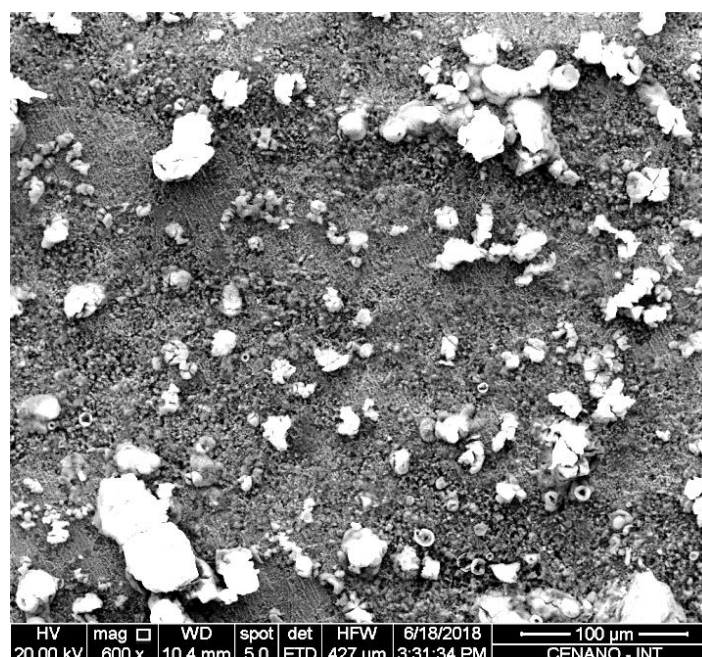


Figura 75: Imagem da superfície do aço obtida por MEV após ensaios estáticos de 48h realizados em amostras pré-filmadas na presença de inibidor de corrosão

6. CONCLUSÕES

Este trabalho estudou a influência do filme de carbonato de ferro (FeCO_3) e o efeito do uso de inibidores de corrosão no processo de corrosão por CO_2 de um aço carbono API 5L X65 sob fluxo e corrosão-erosão induzida por partículas sólidas. Como resultado desse trabalho, as principais conclusões foram:

- O inibidor de corrosão apresentou eficiência superior a 90% em relação a atenuação da componente de corrosão eletroquímica nas duas temperaturas testadas tanto na presença quanto na ausência de partículas sólidas. Além disso, foi possível verificar que a ação desse inibidor foi mais anódica, pois elevou o potencial de corrosão do aço carbono para uma região mais positiva.
- A presença do filme de FeCO_3 de $6,28 \mu\text{m}$ na superfície do aço reduziu a taxa de corrosão nos ensaios de corrosão induzida por fluxo na temperatura de 25°C , já apresentando indícios de um possível início de dissolução. A 60°C , apenas o filme mais espesso ($57 \mu\text{m}$) foi capaz de reduzir a taxa de corrosão. Entretanto, com a adição de partículas sólidas, somente a presença do filme de FeCO_3 não é suficiente para atenuar o processo corrosivo a 60°C , o que promove um rápido aumento na taxa de corrosão.
- O inibidor de corrosão mostrou trabalhar sinergicamente com a camada de FeCO_3 para reduzir a componente de corrosão da degradação total em ambientes de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão a 60°C .
- Ensaios estáticos de longa duração mostraram que a taxa de corrosão das amostras pré-filmadas aumentou até valores próximos aos ensaios em branco, indicando a perda de eficiência de proteção do filme causada pela alteração morfológica sofrida ao fim do ensaio. Porém, na janela de tempo de utilização do *jet impingement* foi possível identificar um decréscimo na taxa de corrosão, indicando que durante esse tempo o filme não perderia sua eficiência de proteção.
- A presença de inibidor nos ensaios estáticos com filmes de FeCO_3 pré-formados manteve a taxa de corrosão em valores baixos. Entretanto, através de imagens obtidas por MEV foi possível observar que o filme foi removido da superfície do aço e que a redução da taxa de corrosão é resultado da ação individual do inibidor.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avançar na investigação do processo de corrosão, definindo-se fatores que podem levar a solubilização do filme protetor de carbonato de ferro. Dentre os fatores que poderiam estar causando esse efeito, podem ser citadas, além da instabilidade termodinâmica do filme, a influência de contaminantes capazes de serem observados no meio como ácido acético, cloreto e oxigênio.
- Estudar a possível interferência do inibidor no processo de formação do filme de carbonato de ferro, para isso, é necessário uma melhor compreensão da ação de inibidores de corrosão durante a formação do filme e um entendimento de como isso pode prejudicar ou favorecer o crescimento do mesmo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELEV, E., SELLBERG, J., RAMANARAYNAN, T.A., *et al.*, "Effect of H₂S on Fe corrosion in CO₂-saturated brine", *Journal of Materials Science*, v.44, n.22, pp. 6167-6181, 2009.

ADDIS, J., BROWN, B., NESIC, S., "Erosion-corrosion in disturbed liquid/particle flow", *In: NACE Corrosion*, paper 08572, 2008

AKBAR, A., HU, X., WANG, C., *et al.*, "The influence of flow rate, sand and inhibitor on iron carbonate scales under erosion-corrosion conditions using a submerged impingement jet", *In: NACE Corrosion*, paper C2012-0001396, 2012.

AKSELSEN, O.M., GRONG, O., RORVIK, G. "Embrittlement phenomena in the grain coarsened heat affected zone of low carbon microalloyed steels". *Scandinavian Journal Materials Science and Technology of Metallurgy*, v.19, p258-264, 1990

AL-AITHAN, G.H., AL-MUTAHAR, F.M., SHADLEY, J.R. *et al.* "A Mechanistic Erosion-Corrosion Model for Predicting Iron Carbonate (FeCO₃) Scale Thickness in a CO₂ environment with sand", *In: NACE Corrosion* , paper 3854, 2014

ALBUQUERQUE, S.F., SILVA, R.S., MACIEL, T.M., *et al.* "Estudo do Comportamento do Aço API 5L X80 quando submetido à Soldagem por Processo Automatizado", *Soldagem & Inspeção*., v.17, n. 2, pp.137-146, São Paulo, 2012

API 5L, American Petroleum Institute. Specification for line pipe steel API5L. 43 ed. New York, 2004

ASTM G1-90, Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens), American Society for Testing Materials (ASTM), 1999

ASTM G208-12, Standard Practice for Evaluating and Qualifying and Refinery Corrosion Inhibitors Using Jet Impingement Apparatus, American Society for Testing Materials (ASTM), 2016

BARKER, R., NEVILLE, A., HU, X., *et al.*, "Evaluating Inhibitor Performance in CO₂-Saturated Erosion-Corrosion Environments". *Corrosion*.v.71, p.14-29, 2015.

BARKER. R., *Erosion-Corrosion of Carbon Steel Pipework on Offshore Oil and Gas Facility*, PhD Dissertation, University of Leeds, Institute of Engineering Thermofluids Surfaces and Interfaces School of Mechanical Engineering, School of Mechanical Engineering, Leeds, United Kingdom, 2012.

BARTOS, M., WATSON, J.D., "Oilfield Corrosion Inhibition Under Extremely High Shear Conditions", *In: NACE Corrosion*, paper 00068, 2000

BOTT, I.S., SOUZA, L.F.G., *et al*, "High Strength Steel Development for Pipelines: A Brazilian Perspective", *Metallurgical and Materials Transactions*, v. 36A, pp. 443-454, 2005

BUZZICHELLI, G., ANELLI, E. "Present Status and Perspectives of European Research in the Field of Advanced Structural Steels". *ISIJ International*, v.42, n.12, pp. 1354-1363, 2002

CARREIRA, A, *Estudo da influência de diferentes parâmetros na formação do filme protetor no aço-carbono API 5L X-65*. Dissertação de MSc., Universidade de Lisboa – Faculdade de Ciências – Departamento de Química e Bioquímica, Lisboa, 2016.

CHOKSI K., SUN, W., NESIC, S., "Iron Carbonate Scale Growth and the Effect of Inhibition in CO₂ Corrosion of Mild Steel", *In: NACE Corrosion*, paper 285, 2005

CLARK, H.M., "On the impact rate and impact energy of particles in a slurry pot erosion tester", *Wear*, v.147, n.1, p.165-183, 1991.

CLARK, H.M., "The influence of the flow Field in slurry erosion". *Wear*, v.152, n.2., p.223-240, 1992.

COHEN, M. & HANSEN, S.S., "Microstructural Control in Microalloyed Steels". *MiCon 78: Optimization of Processing. Properties and Service Performance Through Microstructural Control*, pp. 34-52, 1979

CONWAY, B.E. *Electrochemical supercapacitors: Scientific fundamentals and technological applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishing, New York, 1999.

DA ROSA, K.R.S.A., *Estudo de produtos não agressivos ao meio ambiente para atuar como inibidores de incrustação*, Dissertação de MSc., Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 2007.

DAS, G.S., KHANNA, A. S., "Corrosion Behaviour of Pipeline Steel in CO₂ Environment", Trans. Indian Inst. Met., v. 57, n.3, p. 277-281, Jul 2004

DE WAARD, C. and MILLIAMS, D.E., Carbonic acid corrosion of steel, *In: NACE Corrosion*, v.31, n.5, pp.177-181, 1975.

DESALE, G.R., GANDHI, B.K., JAIN, S.C. "Particle size effects on the slurry erosion of aluminium alloy (AA 6063)", Wear, v.266, n.11–12, pp. 1066-107, Maio 2009

DUGSTAD, A. "Mechanism of Protective Film Formation During CO₂ Corrosion of Carbon Steel", *In: NACE Corrosion*, paper 31, 1998

EFIRD, K. D., WRIGHT E.J., BOROS, J.A., *et al.* "Correlation of Steel Corrosion in Pipe Flow with Jet Impingement and Rotating Cylinder Tests", Corrosion, v. 19, n. 12, pp. 992-1003, 1993

FANG, H., BROWN, B., NESIC, S., High Salt Concentration Effects on CO₂ Corrosion and H₂S Corrosion, *In: NACE Corrosion*, paper 10276, 2010

FERNANDES, P.E.A., *Avaliação da Tenacidade à Fratura da Zona Afetada pelo Calor (ZAC) do Aço API 5L X80 soldado pelos processos SMAW e FCAW*. Tese de DSc. Politécnica Da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.

FERREIRA, P. A., FERREIRA, C.V.M. "Mitos E Verdades Sobre A Corrosão Pelo CO₂ Em Sistemas De Produção De Óleo E Gás - Poços, Dutos E Plantas". *In: 7ª COTEQ*. Florianópolis, Santa Catarina, 2003.

FINNIE I., "Some observations on the erosion of ductile metals", Wear, v.19, n.1, pp. 81-90, 1972

FINNIE I., "Erosion of surfaces by solid particles". Wear, v.3, n.2, pp.87-103, 1960

FRAGIEL, A., SCHOUWENAARF, R., GUARDIAN R., *et al.* "Microstructural Characteristics of Different Commercially Available API 5L X65 Steels", Journal of New Materials for Electrochemical Systems, v. 8, pp. 115-119, 2005

GANDHI, B.K., BORSE, S.V., "Effects of particle size and size distribution on estimating erosion wear of cast iron in sand–water slurries", Indian Journal of Engineering and Material Sciences, v.9, pp. 480–486, 2002.

GANDHI, B.K., BORSE, S.V., "Nominal particle size of multi-sized particulate slurries for evaluation of erosion wear and effect of fine particles", Wear, v.257, n.1-2, pp.73-79, 2004.

GAO, K., YU, F., PANG, X., *et al.*, "Mechanical properties of CO₂ corrosion product scales and their relationship to corrosion rates", Corrosion. v.50, n.10, pp. 2796-2803, 2008.

GENTIL, V. Corrosão. LTC, 4°. ed., 2003.

GODOY, J.M., *Estudo da Ocorrência de Trinca por Fadiga em Tubos de Aço Soldados, devido ao Transporte*. Dissertação de MSc. Faculdade de Engenharia. Universidade Estadual Paulista. Guaratingueta, SP, 2008.

GORNI, A.A. "Cálculo da temperatura de não Recristalização para Aços Microligados em Função da Interação entre Precipitação e Recristalização da Austenita". Revista Escola de Minas, v.52, n.1, pp.21-25, 1999.

GUIMARÃES, V.A., *Influência da Taxa de Resfriamento nas Propriedades Mecânicas e no Micromecanismo de Fratura de um Aço Microligado com Nióbio e Titânio*. Tese de DSc. Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, SP. 1997

GUO, H. X.; LU, B. T.; LUO, J. L. Interaction of Mechanical and electrochemical factors in erosion-corrosion of carbon steel, Electrochimica Acta, v. 51, pp. 315-323, 2005.

HASSANI, S., ROBERTS, K.P., SHIRAZI, S.A., *et al.*, "A New Approach for Predicting Inhibited Erosion-Corrosion in CO₂- saturated oil/brine Flow Condition", *In: SPE*

International Conference & Workshop on Oilfield Corrosion, paper 155136, Aberdeen, UK, 2012.

HILLENBRAND, H.G., KALWA, C. "High Strength Line Pipe for Project Cost Reduction". *World Pipelines*, v.2, n.1, pp.1-10, 2002

HU, X., *The corrosion and erosion-corrosion behaviour of high alloy stainless steels*, PhD Dissertation, Department of Mechanical and Chemical Engineering, Heriot-Watt University, Edinburgh, UK, 2003

HU, X., ALZAWAI, K., GNANAVELU, A., *et al.*, "Assessing the Effect of Corrosion Inhibitor on Erosion-Corrosion of API-5L-X65 in Multi-Phase Jet Impingement Conditions", *Wear*, v.271, n.9-10, pp. 1432-1437, 2011a

HU, X., BARKER, R., NEVILLE, A. *et al.*, "Case study on erosion-corrosion degradation of pipework located on an offshore oil and gas facility". *Wear*, v.271, n.9-10, pp. 1295-1301, 2011b.

HU X., NEVILLE A., "Erosion-corrosion of pipeline steel X65 and 22%Cr duplex stainless steel in CO₂ saturated environment", *In: SPE International Conference & Workshop on Oilfield Corrosion*, paper 114078, 2008.

HU, X., RAHEEM, K. A., NEVILLE A., *et al.* "Effect of Different Types of Corrosion Films Formed in CO₂ Saturated Conditions on the In-Situ Corrosion of X65 Pipeline Steel Under Liquid-Solid Impingement", *In: NACE Corrosion*, paper 2013-2188, 2013.

HUMPHREY, J.A.C., "Fundamentals of fluid motion in erosion by solid particle impact". *International Journal of Heat and Fluid Flow*, v.11, n.3, p.170-195, 1990.

HUTCHINGS, I.M. *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*. London: Edward Arnold, 1992.

IGE, O.O., BARKER, R., HU, X., *et al.* "Assessing the influence of shear stress and particle impingement on inhibitor efficiency through the application of in-situ electrochemistry in a CO₂-saturated environment", *Wear*, v.304, n.1-2, pp.49-59, 2013

JAMES, J.S, *Investigations of aqueous erosion-corrosion using rotating cylinder electrodes*, PhD Dissertation, Institute of Science and Technology, University of Manchester, 1997.

KELLY, R.G., SCULLY, J.R., SHOESMITH, D.W., *et al*, *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*, New York, Marcel Dekker Inc. 2003.

KERMANI, M. B., MORSHED, A., "Carbon dioxide corrosion in oil and gas production – A compendium", *In: NACE Corrosion*, paper 03080659, 2003

KLOK, S.M, 2017, *Avaliação da supersaturação na formação da camada de FeCO_3 no processo corrosivo do aço carbono em meio de NaCl saturado com CO_2* , Tese de DSc., Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

KOJIMA, S. S.; BOTT, I. S.; SAMPAIO, M. A. "The Development of API 5L X80 Steel For Pipeline Productions by the TMCR Process". T&B Petroleum, Rio de Janeiro, n.15, pp. 68-70, 2003

KUNG, S., MORELLO, L., "Inhibition of Erosion-Corrosion in Oil Sand Transport Lines", *In: NACE Corrosion*, paper 2013-2397, 2013.

LEVY A. & CHIK P., "The effect of erodent composition and shape on the erosion of steel". *Wear*, v.89, n.2, pp.151-162, 1983.

LI, T., YANG, Y., GAO, K., *et al*, "Mechanism of Protective Film Formation during CO_2 Corrosion of X65 Pipeline Steel". *Journal of University of Science and Tecnology Beijing*, v.15, n.16, pp.702, 2008.

LOMBARDI, C.C.M, *Estudo da Influência da Fase Ferrítica sobre o Comportamento de Corrosão de Aços Inoxidáveis Austeníticos*. Dissertação de MSc. – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia Associada a Universidade de São Paulo, SP, 1993.

LÓPEZ D.A., SIMISON, S.N. and DE SÁNCHEZ, S.R "Inhibitors Performance in CO_2 Corrosion: EIS Studies on the Interaction between their Molecular Structure and Steel Microstructure", *Corrosion Science*, v.47, n.3, pp. 735-755, 2005

LOPEZ, D. A., PÉREZ T., SIMISON, S. N., "The influence of Microstructure and Chemical Composition of Carbon and Low Alloy Steel in CO₂ Corrosion. A state-of-the-art Appraisal", *Materials and Design*, v.24, n.8, pp. 561-575, 2003

MALIK H., "Influence of C16 Quaternary amine on surface films and polarization resistance of mild steel in carbon dioxide saturated 5% sodium chloride," *In: NACE Corrosion*, paper 95040321, 1995.

MARCHEBOIS, H., LEYER, J., ORLANS-JOLIET, B., "SSC performance of a Super 13%Cr Martensitic Stainless Steel for OCTG: Three-dimensional fitness-for-purpose mapping according to pH₂S, pH and chloride". *In: NACE Corrosion*, paper 07090, 2007.

MCCABE, L.P., SARGENT, G. A. and CONRAD. H., Effect of microstructure on the erosion of steel by solid particles. *Wear*, v.105, n.3, pp.257-277, 1985.

MCMAHON, A.J., HARRIS, L., MARTIN, J.W., "Effects of Sand and Interfacial Adsorption Loss on Corrosion Inhibitor Efficiency", *In: NACE Corrosion*, paper 05274, 2005.

MORSE, J.W., MACKENZIE, F.T., Chapter 1 The CO₂-Carbonic Acid System and Solution Chemistry, *Developments in Sedimentology*, v.8, pp. 1-38, 1990

NEILSON, J.H., GILCHRIST, A. "Erosion by a stream of solid particles". *Wear*, v.11, n.2, pp. 111-122, 1968.

NESIC, S., "Key issues related to modeling of internal corrosion oil and gas pipelines – A review", *Corrosion Science*, v.49, n.12, pp. 4308-4338, 2007.

NESIC, S., LI, H., HUANG, J., *et al.*, "An open source mechanistic model for CO₂ /H₂S corrosion of carbon steel", *In: NACE Corrosion*, paper 09572, 2009.

NESIC, S.; LUNDE, L., "Carbon Dioxide Corrosion of Carbon Steel in Two-Phase Flow", *In: NACE Corrosion*, paper 94090717, 1994.

NESIC, S., RUZIC, V., VEIDT, M., "Protective Iron Carbonate Films Part 1: Mechanical Removal in Single-Phase Aqueous Flow", *In: NACE Corrosion*, paper 06050419, pp. 419-432, 2006.

NESIC S., SOLVI, G.T., ENERHAUGH, J., "Comparison of the rotating cylinder and pipe flow tests for flow-sensitive carbon dioxide corrosion", *Corrosion*, v.51, n.10, pp. 773-787, 1995a

NESIC, S., WILHELMSSEN, W., HESJEVIK, S.M. "Testing of inhibitors for carbon dioxide corrosion using the electrochemical techniques," *Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. n. 10, pp. 1163, 1995b.

NEVILLE A., WANG, C., "Erosion-Corrosion Mitigation by Corrosion Inhibitors - An Assessment of Mechanisms", *Wear*, v.267, n.1-4, pp. 195-203, 2009a

NEVILLE A., WANG, C., "Erosion-Corrosion of Engineering Steels - Can it be Managed by Use of Chemicals?", *Wear*, v.267, n.1, pp. 2018-2026, (2009b)

NORDSVEEN M., NESIC, S. "A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films – Part 2: A Numerical Experiment", *In: NACE Corrosion*, paper 03060489, 2003.

PAPAVINASAM, S., Evaluation and selection of corrosion inhibitors. In: UHLIG, H. H. Uhlig's Corrosion Handbook. 2°. ed. [S.l.]: John Wiley& Sons, 2000.

PARSI, M., NAJMI, K., NAJAFIFARD, F., et al. "A comprehensive review of solid particle erosion modeling for oil and gas wells and pipelines applications", *Journal of Natural gas Science and Engineering*, v.21, p.850-873, 2014.

POSTLETHWAITE J., NESIC, S., "Erosion in Disturbed Liquid/Particle Pipe Flow: Effects of Flow Geometry and Particle Surface Roughness", *Corrosion*, v. 49, n. 10, pp. 850-857, 1993

RAMACHANDRAN, S., BARTRIP, K.A., MENENDEZ, C., *et. al.*, "Preventing Erosion and Erosion Corrosion using specialty chemicals", *In: SPE International Conference & Workshop on Oilfield Corrosion*, paper 80218, Houston, Texas, 2003.

RAMACHANDRAN, S., JOVANCICEVIC, V., BASSETT, J., *et al.* "Further Advances in the Development of Erosion Corrosion Inhibitors", *In: NACE Corrosion*, paper 05292, 2005.

RAMACHANDRAN, S., JOVANCICEVIC, V., MANCUSO, S., *et. al.*, "Development of High Shear Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Different CO₂ and CO₂/H₂S Environments with and without sand", *In: NACE Corrosion*, paper 11348, 2011

RAMACHANDRAN S., JOVANCICEVIC, V., WARD, M.B., *et. al.*, "Inhibition of the Effects of Particle Impingement", *In: NACE Corrosion*, paper 498, 2002).

RINCON, H., SHADLEY, J.R., RYBICKI, E.F., *et al.* "Erosion-Corrosion of Carbon Steel in CO₂ Saturated Multiphase Flows Containing Sand", *In: NACE Corrosion*, paper 06590, 2006.

SCHMITT, G., HORSTEMEIER M., 2006 "Fundamental aspects of CO₂ metal loss corrosion - Part II: Influence of different parameters on CO₂ corrosion mechanisms. *In: NACE Corrosion*, paper 06112, 2006

SENATORE, E.V., TALEB, W., OWEN, J., *et al.* "Evaluation of high shear inhibitor performance in CO₂-containing flow induced corrosion and erosion-corrosion environments in the presence and absence of iron carbonate films", *Wear*, v.404-405, pp.143-152, 2018.

SHADLEY, J.R., SHIRAZI, S.A., DAYALAN, E., *et al.* Erosion-Corrosion of a Carbon Steel Elbow in a Carbon Dioxide Environment, *Corrosion* , v. 52, n. 9, p. 714-723, 1996.

SHIRAZI, S.A., SHADLEY, J.R., DAYALAN, E., *et al.* "Velocity Guidelines for Preventing Pitting of Carbon Steel Piping When the Flowing Medium Contains CO₂ and Sand", *CORROSION/96*, paper 96015, NACE International, 1996.

SILVA, P.R., *Estudo de Aplicação de técnica eletroquímica para monitoramento da corrosão em unidades de craqueamento catalítico fluido*. Dissertação de MSc., Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002

STACK, M.M., PUNGWIWAT, N., "Slurry erosion of metallics, polymers and ceramics: particle size effects". *Materials Science and Technology*, v.15, n.3, pp.337-344, 1999.

STERN, M.E. GEARY, A.L. "A Theoretical Analysis of the Shape of polarization curves", *Journal of Electrochemical Society*, v.104, n. 1, 1957

SUNDARARAJAN, G., ROY, M., "Solid particle erosion behavior of metallic materials at room and elevated temperatures". *Tribology International*, v.30, n.5, pp. 339-359, 1997.

TÁVORA, M.P., *Avaliação do efeito de particulados sólidos na eficiência de um inibidor de corrosão recomendado para meios salinos com CO₂*. Dissertação de MSc., Centro de Ciências Exatas e da Terra - Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, 2007

TUMMALA, K.C., ROBERTS, K.P., SHADLEY, J.R., et al. "Effects of sand production and flow velocity on corrosion inhibition under scale forming conditions", *In: NACE Corrosion*, paper 09474, 2009.

UEDA, M., TAKABE, H., "Effect of Environmental Factor and Microstructure on Morphology of Corrosion Products in CO₂ Environments", *In: NACE Corrosion*, paper 13, 1999.

VENTRELLA, V.A., ALCANTARA, N.G., FERREIRA, M.H.M. "Microestrutura do metal de solda do aço API-X70 soldado com arame tubular AWS E-8171-Ni". XXVII CONGRESSO NACIONAL DE SOLDAGEM, Campinas-SP, 2001.

WANG, J.Q., ATRENS, A., COUSENS, D.R., et al. "Microstructures of X52 and X65 Pipelines Steels". *Journal of Materials Science*, v.34., p. 1721-1728, 1999

WANG, C., *Erosion-Corrosion Mitigation using Chemicals*, PhD Dissertation, University of Leeds, School of Mechanical Engineering, Leeds, United Kingdom, 2007.

YANG, Y., CHENG, Y.F., "Parametric effects on the erosion–corrosion rate and mechanism of carbon steel pipes in oil sands slurry", *Wear*, v.276-277, pp.141-148, 2012

ZHANG G., CHENG, Y.F. "Electrochemical characterization and computational fluid dynamics simulation of flow-accelerated corrosion of X65 steel in CO₂-saturated oilfield formation water", *Corrosion Science*, v.52, pp. 2716-2724, 2010.

9. ANEXO I – VERSÃO FINAL DO ARTIGO

<https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.03.014>

Received 5 January 2018; Received in revised form 21 March 2018; Accepted 21 March 2018

Available online 22 March 2018

Evaluation of high shear inhibitor performance in CO₂-containing flow-induced corrosion and erosion-corrosion environments in the presence and absence of iron carbonate films

*E. V. Senatore¹, W. Taleb², J. Owen², Y. Hua², J. A. C. Ponciano Gomes¹, R. Barker²,
A. Neville²*

¹Federal University of Rio de Janeiro-LabCorr, Rio de Janeiro, Brazil

²University of Leeds, Leeds, United Kingdom

Abstract

Carbon steel pipeline degradation occurs as a result of erosion-corrosion during oil and gas production. Sand particles contribute to this effect when they are present in conjunction with a high flow velocity. In carbon dioxide (CO₂) environments, and under certain conditions, the corrosion rate of the steel can be reduced by the formation of a protective iron carbonate (FeCO₃) layer. This work assesses the ability of FeCO₃ to protect the underlying steel in flow-induced corrosion and erosion-corrosion environments. Autoclave tests are performed at 60°C and 100 bar in a 1 wt.%NaCl CO₂-saturated solution for a duration of 48h to develop 60µm thick FeCO₃ films. The film-covered samples were then transferred into a submerged impinging jet (SIJ) apparatus to assess their ability to resist both flow-induced corrosion and erosion-corrosion environments at 25°C and a flow velocity of 15 m/s (both with and without 1000 mg/L sand). Tests were also conducted in the presence of a commercially available corrosion inhibitor to evaluate the interaction. Results indicate that the FeCO₃ layer is able to considerably suppress corrosion of the carbon steel substrate. Experiments in the presence of both the FeCO₃ film and corrosion inhibitor demonstrated that there is a notable synergistic effect between these two components in providing resistance to erosion-corrosion.

Keywords: jet impingement; carbon dioxide corrosion; erosion-corrosion; iron carbonate; corrosion inhibitor

1. Introduction

The corrosion of carbon steel pipelines in carbon dioxide (CO₂)-containing environments is a common occurrence within the oil and gas industry [1]. Dissolved CO₂ within the brine component of production fluids permits the speciation of carbonic acid (H₂CO₃), which can result in the electrochemical dissolution of carbon steel due to its low corrosion resistance [2].

In addition to electrochemical dissolution, the presence of solid particles in conjunction with the corrosive production fluid can result in the pipeline material being subjected to erosive conditions as well as a corrosive environment [3]. This results in a degradation mechanism which is termed as 'erosion-corrosion'. Erosion–corrosion is a form of tribo-corrosion material loss mechanism caused by flowing fluid (typically in the presence of sand) degrading both the surface layer (e.g. passive films or corrosion products) and the base metal through a combination of mechanical removal and material dissolution. The synergistic effects between erosion and corrosion are well documented and can significantly exceed degradation rates compared to the sum of the individual processes acting separately [4-6].

A number of studies have examined the erosion-corrosion resistance of carbon steel in CO₂-containing environments [4,5,7]. These studies typically focus on quantifying the resistance of carbon steel in conditions where no corrosion product formation is anticipated, or consider the potential of corrosion inhibitors in mitigating not only steel dissolution, but in alleviating the erosion component of material loss. A number of studies have demonstrated that the action of the corrosion inhibitor can involve both the reduction of metal loss during mechanical erosion from particle impingement and suppression of active corrosion. Previous studies have also shown that corrosion inhibitors are able to adsorb onto the surface of sand particles. This can have the detrimental effect of reducing the bulk inhibitor concentration which influences the adsorption onto the steel surface [8]. However, it has been argued that the adsorption of inhibitors onto sand may be beneficial in terms of hindering their ability to cause erosion of the substrate [7,9]. The capability of these chemicals to lower electrochemical corrosion reactions and the mechanical damage associated with

particle impingement is well documented, but the underlying mechanisms have been the subject of less attention [4].

As previously stated, a considerable amount of research has been directed towards understanding erosion-corrosion synergies for carbon steel in CO₂ environments in the absence and presence of corrosion inhibitors [4, 6-10]. This research typically focuses on conditions where corrosion product formation does not occur on carbon steel. However, the formation of iron carbonate (FeCO₃) is a common observation in CO₂-containing environments and readily precipitates onto the inner pipeline if a critical level of supersaturation is exceeded. The FeCO₃ layer can afford considerable corrosion protection to carbon steel by blocking active sites on the substrate surface, and developing a diffusion barrier to electrochemically active species [11]. Considering that this layer can develop to be the order of 10's or 100's of μm thick, there is the potential for it to mitigate the erosive effect generated by sand particle impingement. This paper focuses on addressing this knowledge gap by evaluating the effect of a 60μm thick FeCO₃ layer in its ability to withstand flow-induced corrosion and erosion-corrosion environments, both in the absence and presence of a commercially available corrosion inhibitor. The work initially assesses the flow-induced corrosion and erosion-corrosion performance of API 5L X65 carbon steel in the absence of an FeCO₃ layer, both with and without corrosion inhibitor using a submerged impinging jet (SIJ). Test conditions selected were a 3.5wt.%NaCl CO₂-saturated solution at 25°C, pH 4.7 and 15 m/s, with and without the presence of 1000 mg/L sand to create a flow-induced corrosion and erosion-corrosion environment, respectively. The experiments are then repeated under the exact same experimental conditions for a steel sample whereby an FeCO₃ film has been generated in advance on the steel surface at 100 bar and 60°C for 48h in a 1wt.%NaCl CO₂-saturated solution using an autoclave system.

In addition, the experiments are performed with and without the presence of corrosion inhibitor to determine the interaction with a wet-ground surface and a FeCO₃ filmed surface in each environment. Although testing of corrosion inhibitors is usually carried out so to avoid or delay the FeCO₃ protective layer, the inhibitor potency in the presence of an FeCO₃ partially or fully covering the steel also deserves attention and is mainly relevant for parts of pipelines where rapid formation of FeCO₃ is expected and/or there is intermittency in the injection of inhibitor which allows the film to develop [12]. Usually, it is assumed that the corrosion protection is achieved when the FeCO₃ is not yet developed while the corrosion inhibitor effect is negligible if the FeCO₃ film is already fully covering the steel surface, but contradictory conclusions at various

conditions have already been uncovered [13]. Moreover the protection provided by the FeCO_3 when sand is produced is still not well defined.

2. Experimental setup and procedure

2.1. Materials and sample preparation

The material used in this study is an API 5L X65 carbon steel which is commonly employed in the oil and gas industry due to its adequate mechanical properties and low cost [14]. The steel possesses a ferritic-pearlitic microstructure and the elemental composition is provided in Table 1. The specimen geometry consists of discs with an exposed area of 4.9 cm^2 (25 mm diameter) to the electrolyte in all experiments. Surface preparation prior to SIJ or autoclave experiments consisted of wet-grinding the sample using 1200 grit silicon carbide abrasive paper before degreasing with acetone, followed by high purity ethanol and drying with compressed air.

Table 1: Elemental composition of API 5L X65 steel (wt.%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
0.12	0.18	1.27	0.008	0.002	0.11	0.17	0.07
Cu	Sn	Al	B	Nb	Ti	V	Fe
0.12	0.008	0.022	0.0005	0.054	0.001	0.057	Balance

Samples used for SIJ mass loss measurements or FeCO_3 film-formation experiments in the autoclave were stored in a vacuum desiccator until required and weighed immediately before use on an electronic balance to within an accuracy of 0.01 mg. To obtain electrochemical measurements from carbon steel samples within the SIJ, wires were soldered to the back of the steel samples before mounting them in a non-conducting resin. In the case of the FeCO_3 filmed samples, the back of each disc was carefully ground in the absence of water before attaching the wire using conductive glue. The sample was then inverted in the mold on a holder and resin was injected carefully around the back and sides of the specimen until it reached a height just below the top of the FeCO_3 filmed surface. This resulted in one face of the sample being exposed to the jet, consistent with the mass loss samples which were placed in holders to expose only one face of the sample to the jet with the aid of an O-ring seal.

2.2. Autoclave film-formation procedure

A selection of steel specimens were pre-filmed with FeCO_3 prior to insertion in the SIJ. The FeCO_3 layers developed on the surface were created by placing five of the 25 mm diameter samples within the autoclave, generating a total surface area of $\sim 24.5 \text{ cm}^2$ exposed to 200 ml of solution.

With regards to the autoclave procedure, the prepared 1 wt.%NaCl solution used in each experiment was de-aerated with CO_2 in a separate container for a minimum of 12 h prior to use. Specimens were then suspended inside the autoclave on non-conducting wires whilst ensuring they were not in contact with one another or the walls of the autoclave to eliminate galvanic effects. The prepared, CO_2 -saturated solution was then delivered into the autoclave at ambient temperature and pressure before sealing. All lines to the vessel, as well as the vessel itself were then purged with CO_2 and evacuated multiple times to ensure removal of CO_2 within the system. Additional CO_2 was then transferred into the autoclave before it was heated and pressurised to the correct temperature and pressure (100 bar and 60°C in this instance). The starting point of the experiment was taken from the point at which the operating conditions were reached in the autoclave, with experiments running for a total of 48 h.

2.3. Flow-induced corrosion and erosion-corrosion experiments

The SIJ used for erosion-corrosion testing shown in Figure 1 consisted of a reservoir with a 50 L capacity, which was filled with the test solution and recirculated through a dual nozzle arrangement before impinging onto two specimens set at a distance of 5mm below the exit of the nozzles at a velocity of 15 m/s. The flow velocity was measured at the exit of the 4mm diameter nozzles and calibrated prior to starting the test. The temperature of the solution was maintained at 25°C throughout the entire experiment.

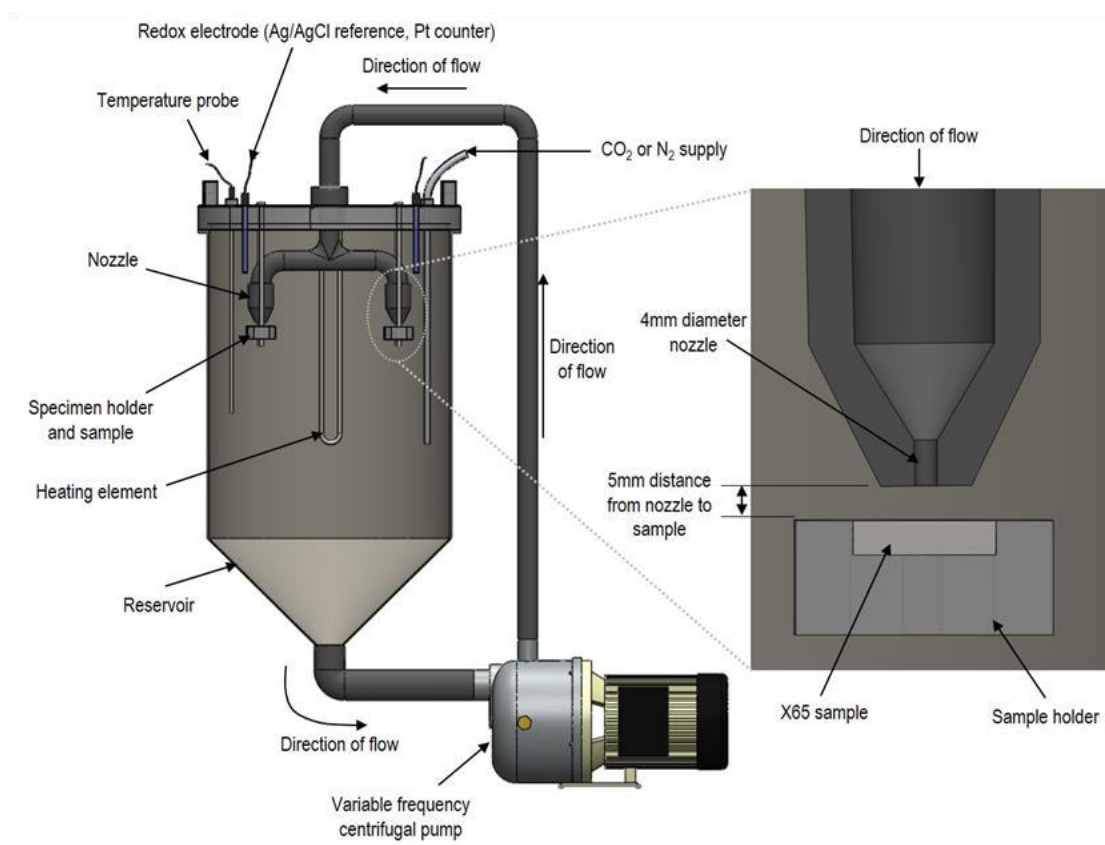


Figure 1: The submerged impingement jet (SIJ) apparatus used for flow-induced corrosion and erosion-corrosion testing

Two types of experiments were performed in this study; flow-induced corrosion (in the absence of sand) and erosion-corrosion (in the presence of sand particles). For both experiments, CO₂ was bubbled into the 50 L, 3.5 wt.%NaCl solution for a minimum of 12 h to reduce the dissolved oxygen concentration. Both mass loss samples and electrochemical samples were placed in customised holders which ensured that only one face of the sample (with an exposed area of 4.9 cm²) was exposed to the electrolyte within the rig. Prior to starting the SIJ experiment, samples were placed into the holders and lowered into the rig. The system was then sealed with the exception of an outlet hole through which CO₂ could escape as the system was continuously purged with CO₂ throughout the experiment to prevent oxygen ingress. For erosion-corrosion experiments, 1000 mg/L of sand was added to the system. The sand particles possessed a mean diameter of ~250 µm, with an image of the particles provided in Figure 2. For all erosion-corrosion experiments, the sand was added to the system after the pump was started to ensure an even distribution of sand particles throughout the rig. A fresh supply of sand was used in every experiment to ensure consistent results.

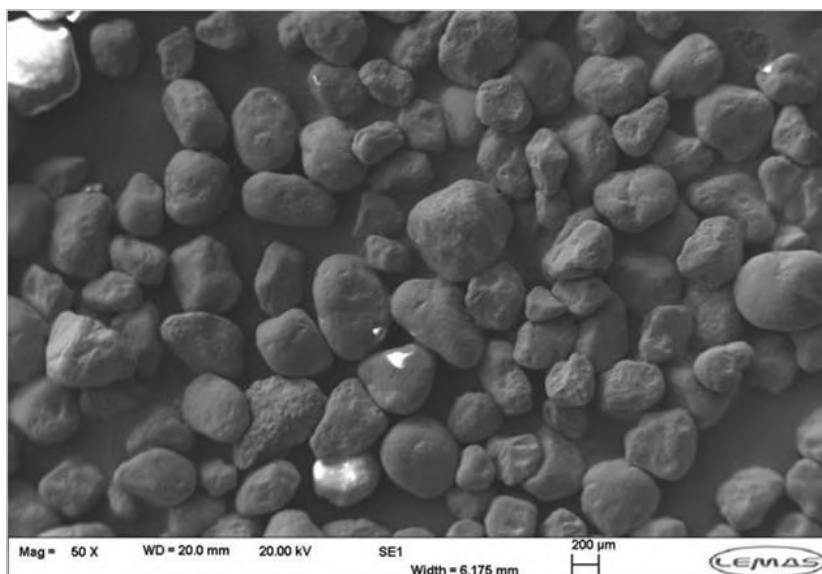


Figure 2: SEM images of HST60 sand particles used in this study; mean diameter is ~250 μm

Both flow-induced corrosion and erosion-corrosion experiments were performed in a 3.5 wt.%NaCl solution set at a pH of 4.7 and temperature of 25°C, with a flow velocity of 15 m/s exiting the nozzle. Flow-induced corrosion tests were conducted on wet-ground and FeCO_3 pre-filmed samples in the absence and presence of 100 ppm corrosion inhibitor for a total of 6h. The same experimental matrix was utilised in erosion-corrosion environments.

In relation to the application of corrosion inhibitor, a commercial high shear CO_2 corrosion inhibitor was used in this study at a concentration of 100 ppm. The chemical package is based on a combination of 2-butoxyethanol, quaternary ammonium compounds and amines. Corrosion inhibitor was added once the pump started to ensure thorough mixing of the inhibitor in the system. The open circuit potential (OCP) of the steel was then monitored and allowed to stabilise for 5 mins before electrochemical measurements commenced.

The full set of experiments is provided in Table 2 for clarity to summarise the entire test matrix.

Table 2: Summary of test conditions evaluated using the submerged impinging jet (SIJ)

Material and Operating conditions	Corrosion Inhibition	Flow Regime	Sand Concentration	Initial surface conditions of sample
API 5L X65 steel, 25°C, 15 m/s pH 4.7 3.5 wt.% NaCl 90° impact angle 6h duration	No corrosion inhibitor	Flow-induced corrosion	0 mg/L	Wet-ground surface
				FeCO ₃ pre-filmed surface
	100 ppm corrosion inhibitor	Erosion-corrosion	1000 mg/L	Wet-ground surface
				FeCO ₃ pre-filmed surface
		Flow-induced corrosion	0 mg/L	Wet-ground surface
				FeCO ₃ pre-filmed surface
		Erosion-corrosion	1000 mg/L	Wet-ground surface
				FeCO ₃ pre-filmed surface

2.4. Corrosion rate determination using mass loss and electrochemical measurements

The evaluation of the degradation rate was conducted using a combination of mass loss and electrochemical measurements. Mass loss measurements were conducted on erosion-corrosion samples while electrochemical measurements were performed on both erosion-corrosion and flow-induced corrosion samples. After 6 h of exposure, the mass loss samples were removed from the rig, cleaned with Clarke's solution (20 g antimony trioxide + 50 g stannous chloride + 1000 ml 38% hydrochloric acid) in accordance with ASTM Standard G1-03[15], rinsed with distilled water, dried with compressed air and weighed to determine the mass loss.

Electrochemical measurements involved the use of the Linear Polarisation Resistance (LPR) technique which was implemented to provide a general corrosion

rate across the entire steel surface. The SIJ was integrated with a three electrode cell which comprised of a working electrode, a platinum auxiliary electrode and a Ag/AgCl reference electrode. The LPR measurements were performed over the first 4.5 h of the 6 h experiment. This consisted of scanning from 15mV more negative than the open circuit potential (OCP) of the steel sample to 15mV more positive than OCP at a scan rate of 0.333 mV/s. After LPR measurements were complete, potentiodynamic polarisation sweeps were conducted by performing anodic or cathodic scans. This consisted of polarising each sample from OCP to either +300 mV or –500 mV vs the OCP at a scan rate of 0.333 mV/s, completing the 6 h test duration. AC impedance was used in a frequency range of 20,000Hz to 0.1 Hz purely to measure the solution resistance (R_s) which was used in conjunction with the polarisation resistance determined from the LPR method to enable the charge transfer resistance (R_{ct}) to be determined using Equation (1):

$$R_{ct} = R_p - R_s \quad (1)$$

The corrosion current density, i_{corr} , could then be calculated using Equation (2), taking into account the measured anodic and cathodic Tafel constant determined at the end of each experiment:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_{ct}} = \frac{1}{R_{ct}} \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_c - \beta_a)} \quad (2)$$

where B is the Stern-Geary coefficient, β_a is the anodic Tafel constant and β_c is the cathodic Tafel constant. The general corrosion rate is then calculated from Equation (3):

$$CR = 3.27 \frac{EW \cdot i_{corr}}{\rho} \quad (3)$$

Where CR is the corrosion rate in mm/year, EW is the equivalent weight of steel (which is equal to the molecular weight of steel (55.847g/mol) divided by the number of electrons involved in the corrosion process (2)), ρ is the density of the steel in g/cm³ and 3.27 is a conversion factor.

2.5. Surface analysis

SEM was performed on samples using a Carl Zeiss EVO MA15 SEM to evaluate the morphology and coverage of corrosion products on the sample surfaces. All images were collected at a working distance of approximately 8mm with an accelerating voltage of 20 kV.

Samples were profiled using a Bruker NPFLEX white light interferometer. 3D profiles of the surfaces after each test were measured using this technique to compare the material loss as a result of the impacts from sand particles.

X-ray diffraction (XRD) measurements were performed on a Panalytical X'pert multipurpose diffractometer with a voltage of 40 kV and an intensity of 40 mA using dual Cu $K\alpha_{1+2}$ radiations with 10×10 mm programmable divergence slits.

3. Results and discussion

3.1. Flow-induced corrosion and erosion-corrosion behaviour of wet ground samples

3.1.1. Electrochemical and mass loss results of wet-ground samples

Initial tests were conducted in the absence of the pre-formed FeCO_3 film in flow-induced corrosion and erosion corrosion environments, both with and without the addition of corrosion inhibitor to enable comparison with the tests when the FeCO_3 corrosion product was present. From these full results, it is possible to assess the role of the FeCO_3 film and its synergistic or antagonistic behaviour with the corrosion inhibitor.

Figure 3 compares the corrosion rates calculated from LPR measurements in the absence and presence of sand and corrosion inhibitor both individually and collectively. Table 3 presents the Stern-Geary coefficients (B) applied for the calculation of corrosion rate using the LPR data. It should be stressed here that the analysis of the LPR technique and its representation in Figure 3 assumes a uniform dissolution rate across the entire surface of the steel sample. Based on profilometry analysis of samples subjected to flow-induced corrosion conditions, no wear profile existed, indicating no significant accentuation of dissolution rate at the centre of the sample due to the differing flow characteristics across the diameter of the sample. Given that the *in situ* corrosion rate in uninhibited erosion-corrosion conditions was only marginally greater than in flow-induced corrosion, this suggests that the plastic

deformation created at the centre of the sample has little effect, if any, in terms of enhancing the corrosion rate locally. As for erosion-corrosion experiments in the presence of inhibitor, it cannot be disputed that the corrosion rate at the centre of the sample is likely to be enhanced due to the successive sand particle impacts which can remove the inhibitor film, so the average LPR response for this sample in Figure 3 should be interpreted with caution. This is also for the case with the interpretation of results later in this paper with the use of FeCO_3 pre-filmed samples.

Nonetheless, referring to Figure 3, it is clear that the inhibitor is effective in reducing corrosion rate regardless of whether the sand erosive counterpart is present or not. Application of the corrosion inhibitor reduces the LPR corrosion rate from approximately 4.9 ± 0.01 to 0.08 mm/year when no sand is present and from 5.5 ± 0.01 to 0.2 mm/year when the abrasive particles are added. Thus, the damage associated to corrosion of API 5L X65 steel can be decreased by 98% when the corrosion inhibitor is injected at 100 ppm with no sand and 96% when sand particles are present.

This reduction in inhibitor efficiency with regards to the corrosion component of material loss is likely to be associated with impingement of sand onto the steel surface causing periodic removal of the inhibitor film so as to expose the specimen's surface and allow further dissolution before the re-forming of the protective layer. Furthermore, from previous work it is clear that some of the active compounds within the inhibitor are able to adhere to the sand particles themselves, reducing the available inhibitor concentration in the bulk solution [8].

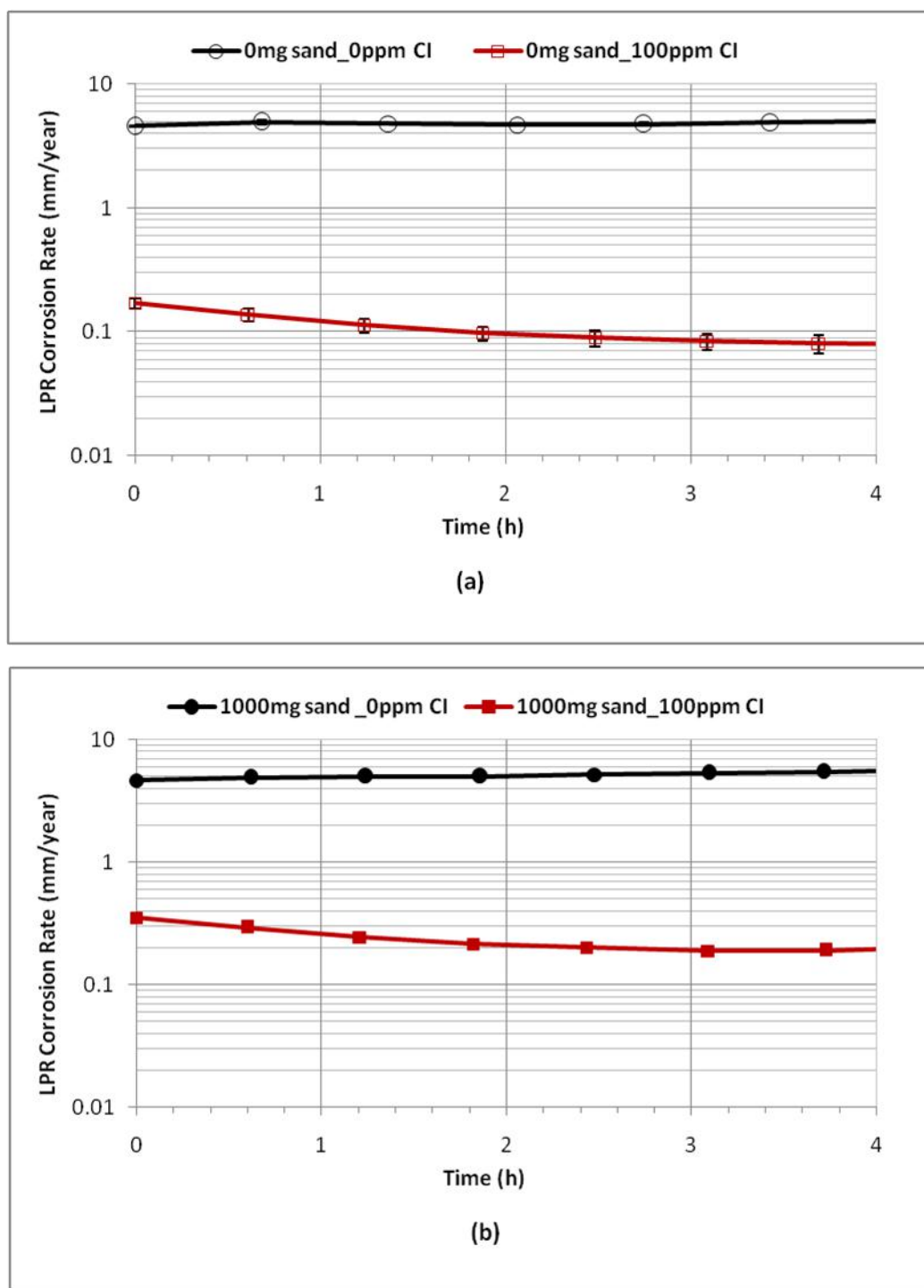


Figure 3: LPR corrosion rates of API 5L X65 as a function of time for wet-ground samples exposed to (a) flow-induced corrosion and (b) erosion-corrosion conditions; experiments are in the presence and absence of 100 ppm corrosion inhibitor (CI) and 1000 mg/L sand; test conditions are 15 m/s, 25°C and pH 4.7 in a 3.5 wt.%NaCl solution CO₂-saturated at 1bar total pressure.

Table 3: Stern-Geary coefficients used in blank and inhibited flow-induced corrosion and erosion-corrosion tests

	0mg/L sand 0ppm corrosion inhibitor	0mg/L sand 100ppm corrosion inhibitor	1000mg/L sand 0ppm corrosion inhibitor	1000mg/L sand 100ppm corrosion inhibitor
Stern-Geary coefficient (B) mV/decade	24.92	23.78	25.17	23.33

The total mass loss values expressed for the erosion-corrosion tests in the presence and absence of inhibitor for initially wet-ground steel samples are provided in Figure 4. This total degradation rate can be attributed to the summation of four different material loss components [9] as shown in Equation(4):

$$TML = E + C + dE_C + dC_E \quad (4)$$

where TML is the total mass loss, E is pure erosion in the absence of corrosion and C is the corrosion in the absence of erosion, dC_E is the effect of erosion on corrosion and dE_C is the effect of corrosion on erosion [9]. The combination of dE_C and dC_E is termed as the synergistic effect which is the factor responsible for producing degradation rates greater than the summation of the erosion and corrosion rates acting individually.

From the data collected in erosion-corrosion conditions, it is possible to determine the contribution of the corrosion component ($C + dC_E$) through the application of *in situ* electrochemistry and the erosion component ($E + dE_C$) using the total mass loss in conjunction with the corrosion component. The contribution of these components is reflected in Figure 4 in the absence and presence of 100 ppm corrosion inhibitor.

Considering the components of material loss in Figure 4, in blank tests there is a corrosion dominant environment since the corrosion damage ($C + dC_E$) makes up ~70% of the total degradation rate. The addition of inhibitor was able to reduce the damage attributed to corrosion from 70% to 21% at 25°C while the percentage contribution from the erosion component increased because of the suppression of the active corrosion process. The application of the inhibitor is able to reduce the total erosion-corrosion rate by 86%, while the corrosion component is reduced by 96%. The inhibitor also has a role in reducing the erosion component of material loss. Several theories have been identified to explain this, including the role of inhibitor adsorption

onto sand particles [8, 16] and surface which influences impact velocity/energy, but also the fact that the lack of corrosion produces a work-hardened layer at the impingement location which provides more resistance to the erosion processes at shallow impact angles [17].

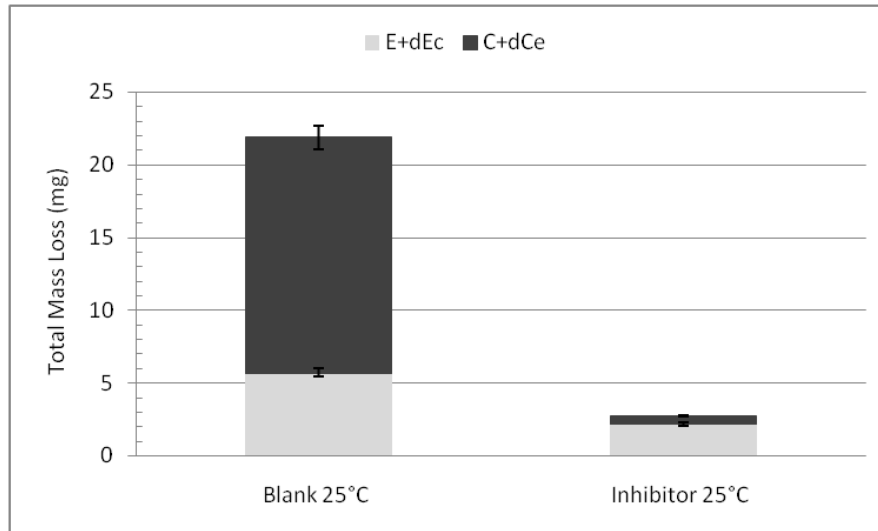


Figure 4: Erosion-corrosion degradation rates of wet-ground X65 carbon steel expressed as erosion and corrosion components with and without the application of 100 ppm corrosion inhibitor. Test conditions: 15 m/s, 25°C, pH 4.7, 1000 mg/L sand in a CO₂-saturated 3.5 wt.%NaCl solution at 1bar total pressure for 6 h.

The surface profile of the two erosion-corrosion samples is provided in Figure 5. The two profiles show similar penetration depths, with the inhibited test exhibiting greater loss at the very centre of the sample compared to the surrounding area. With regards to each sample, the original height of the entire surface needs to be considered as this will be greater for the uninhibited sample as a result of the significant corrosion process. Based on the LPR corrosion rates, the difference in corrosion rates of ~5-5.3 mm/year equates to a thickness loss of the surrounding area of ~4 µm, meaning that the penetration depth of each sample are very similar. This is important as it indicates that for direct impingement, the addition of inhibitor fails to alleviate the penetration depth at the maximum point, despite considerably reducing the overall level of degradation.

According to Barker et al. [4], a potential increase in penetration depth in the presence of inhibitor could be associated with the role of the inhibitor on the corrosion process, as a certain degree of plastic deformation would be necessary to facilitate or encourage material removal at high impact angles at the centre of the sample. It is expected that the high corrosion rate in the blank tests could reduce the extent of

plastic deformation on the surface, thus reducing the level of material removal from erosion. Using inhibitor results in a reduction in corrosion rate at the centre of the specimen, leaving the material exposed to more plastic deformation, so more material could potentially be removed at the sample centre. However, based on these results the depths of penetration are comparable and in this scenario, the effect had not been observed to any great extent.

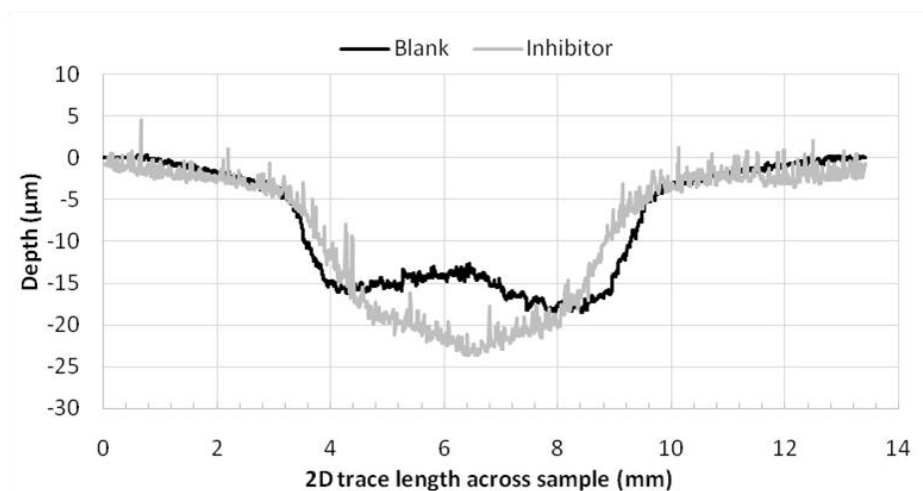
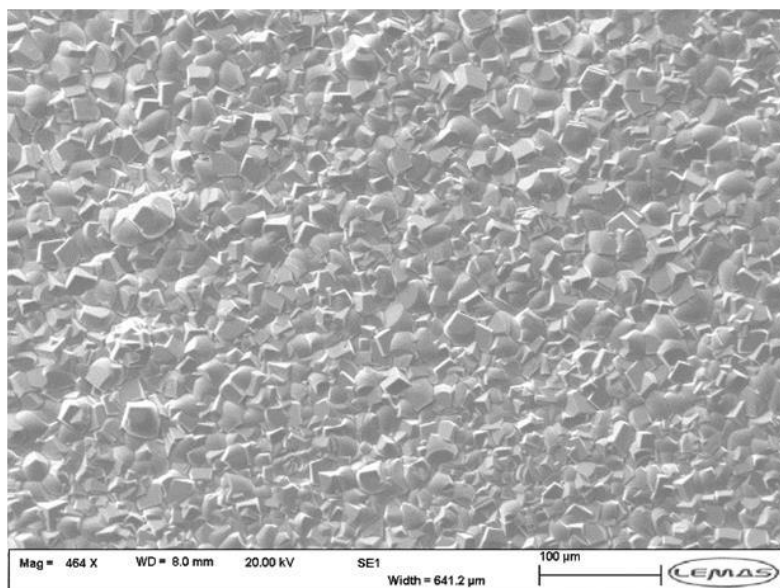


Figure 5: 2D profiles for API 5L X65 erosion-corrosion samples after cleaning. Tests are with and without the application of 100 ppm corrosion inhibitor on initially wet-ground X65 steel samples. Test conditions: 15 m/s, 25°C, pH 4.7, 1000 mg/L sand in a CO₂-saturated 3.5 wt.%NaCl solution at 1 bar total pressure.

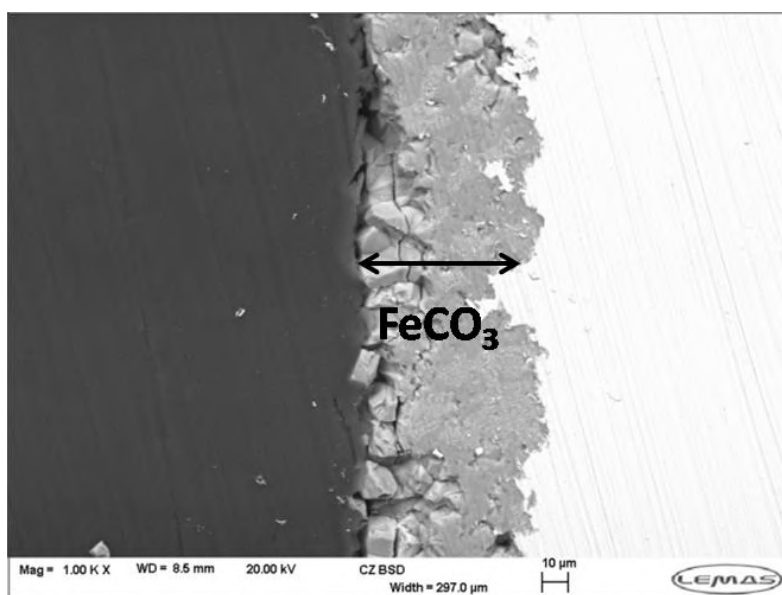
3.2. Flow-induced corrosion and erosion-corrosion behavior of FeCO₃ pre-filmed samples

3.2.1. Development and analysis of FeCO₃ layer

Figure 6 indicates the top view and cross-section of the developed FeCO₃ layer after exposure to the CO₂-saturated 1 wt.%NaCl solution at 60°C and 100 bar for 48 h. The corrosion product layer is homogeneous in nature, covering the entire steel surface with a relatively uniform thickness of 60 μm. These conditions were chosen to ensure rapid development of a thick layer in a short time frame which still possessed the visual characteristic of FeCO₃ films which precipitate at lower pressure over extended periods of time [18]. In addition, the generation of the corrosion product film under these conditions is highly reproducible. The XRD pattern provided in Figure 7 confirms that the crystalline corrosion product observed is FeCO₃.



(a)



(b)

Figure 6: SEM images indicating (a) top view and (b) cross-section view of the developed FeCO_3 films on top of an API 5L X65 steel sample after exposure to a CO_2 -saturated 1 wt.%NaCl brine at 60°C and 100 bar for 48 h.

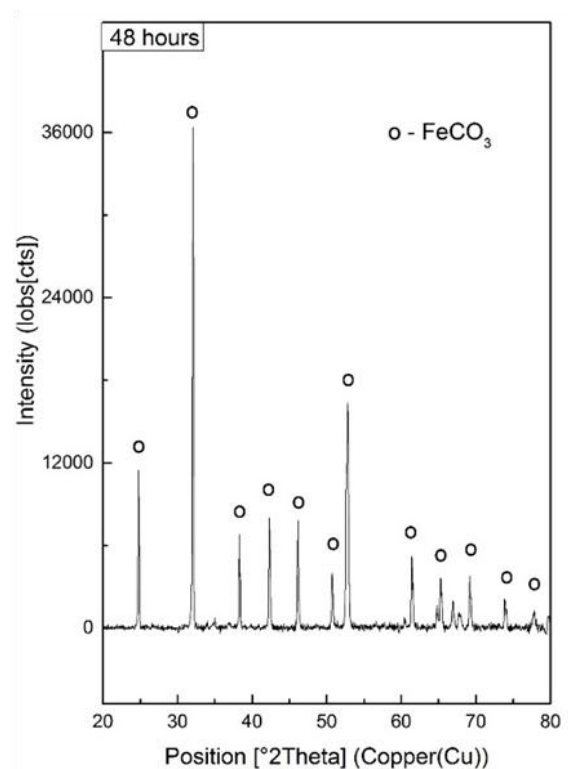


Figure 7: XRD pattern of API 5L X65 sample shown in Figure 6 confirming the crystalline phase as FeCO_3

3.2.2. Electrochemical and mass loss results of FeCO_3 pre-filmed samples

After the pre-formation of FeCO_3 on the metal surface, specimens were evaluated in flow-induced corrosion and erosion-corrosion environments. Figure 8 shows the LPR corrosion rates obtained for each environment, both in the absence and presence of corrosion inhibitor. In the flow-induced corrosion environment (Figure 8(a)), the sole presence of the FeCO_3 layer assists in reducing the corrosion rate by 96% from that in a blank system without inhibition (from 4.9 to 0.2 mm/year), the addition of the corrosion inhibitor when the FeCO_3 is already present reduces the corrosion rate further to 0.07 mm/year. This is marginally, yet not significantly lower than the corrosion rate with inhibition in the absence of the FeCO_3 layer (0.08 mm/year shown in Figure 3). However, the results demonstrate the inhibitor is able to penetrate through and work in conjunction with the pre-formed FeCO_3 layer. The protection is provided by the film acting as both a diffusion barrier for cathodic species and also by covering portions of the steel surface and blocking the iron dissolution reaction. It is clearly demonstrated in

these experiments, that in a flow-induced environment, the FeCO_3 layer developed in this study expresses a similar level of efficiency in terms of suppressing general corrosion compared with chemical inhibition.

Figure 9 shows SEM images of the steel surface in each of the flow-induced corrosion tests with the pre-filmed sample (both with and without inhibitor). At the centre of the sample in the absence of inhibitor (Figure 9(a)), signs of FeCO_3 removal were evident. It is not clear whether this was chemical dissolution or as a result of the hydrodynamic forces present due to turbulent effects from the fluid flow. Towards the outer edge of the sample in the absence of inhibitor (Figure 9(b)), no significant disruption to the FeCO_3 layer was observed. Addition of 100 ppm inhibitor appeared to protect the FeCO_3 from removal, with no noticeable difference being evident between the centre of the sample under direct impingement (Figure 9(c) showing a typical image), and the regions further towards the outer edge of the sample. This suggests that the inhibitor is able to improve the resistance of the FeCO_3 layer to either hydrodynamic removal, chemical dissolution or both.

Figure 8(b) shows the *in situ* corrosion rate as a function of time for erosion-corrosion tests on the pre-formed FeCO_3 film, both in the presence and absence of 100 ppm inhibitor. Here, a dramatic difference is observed in the corrosion component of mass loss for the FeCO_3 layer in the absence of inhibitor compared to the flow-induced corrosion environment. The pre-formed layer is still able to suppress corrosion, however, it is much less efficient in the presence of sand impingement, with the corrosion rate averaging ~ 0.7 mm/year, a reduction of 87%. This value is still much lower than the corrosion rate in the absence of FeCO_3 (5.5 mm/year), however, not as low as in the same environments with no sand present (0.2 mm/year). The combination of inhibitor and FeCO_3 layer generates adequate resistance to the corrosion component of degradation in the erosion-corrosion environment, reaching an *in situ* corrosion rate of 0.1 mm/year, which is lower than the corrosion rate of the wet-ground sample subjected to erosion-corrosion conditions with inhibitor (0.2 mm/year).

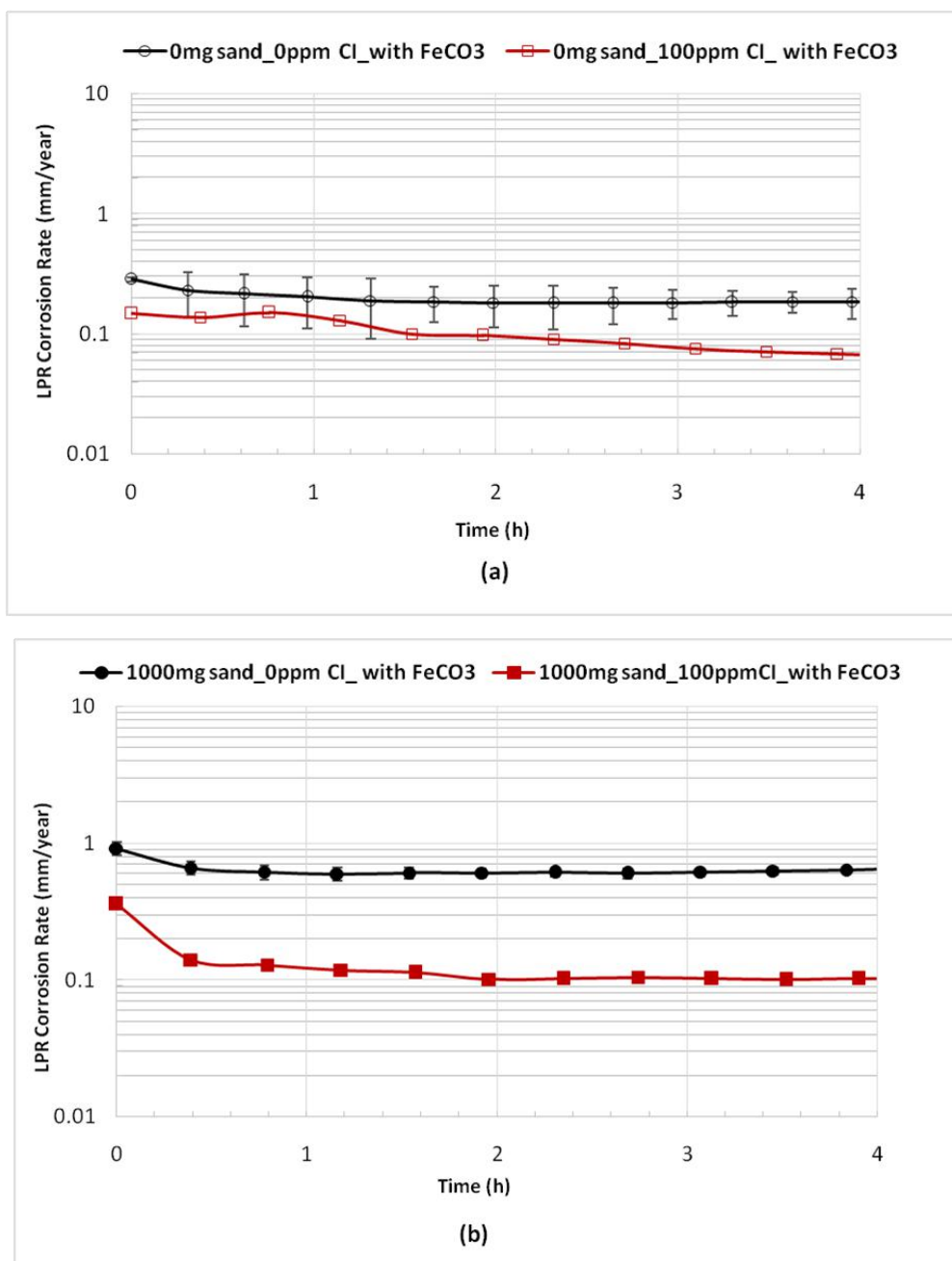


Figure 8: LPR corrosion rates of API 5L X65 as a function of time for FeCO₃ pre-filmed samples exposed to (a) flow-induced corrosion and (b) erosion-corrosion conditions; experiments are in the presence and absence of 100 ppm corrosion inhibitor (CI) and 1000 mg/L sand; test conditions are 15 m/s, 25°C and pH 4.7 in a 3.5 wt.% NaCl solution CO₂-saturated at 1 bar total pressure.

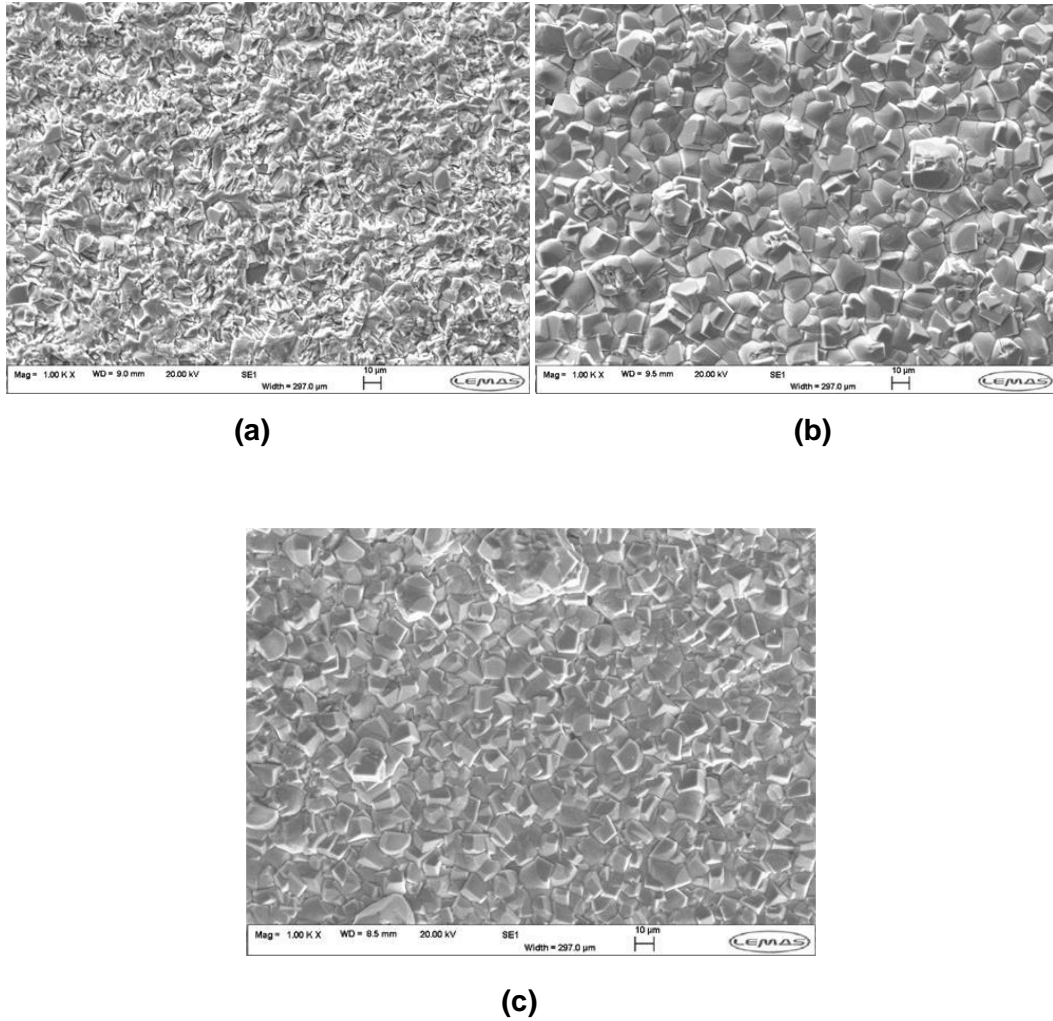


Figure 9: SEM images of (a) centre of sample under direct impingement in flow-induced corrosion environment with 0 ppm inhibitor, (b) outer region of sample in flow-induced corrosion conditions with 0 ppm inhibitor and (c) typical image of centre/outside of sample in flow-induced corrosion environment with 100 ppm inhibitor (no noticeable difference between the two regions); test conditions are 15 m/s, 25°C and pH 4.7 in a CO₂-saturated 3.5 wt.% NaCl solution at 1 bar total pressure.

In the erosion-corrosion environment, the effect of sand particle impingement can produce significant levels of erosion in conjunction with corrosion. Figure 10 shows the erosion-corrosion resistance of the FeCO₃ layered surface in the presence and absence of inhibitor. As before, these have been divided into erosion and corrosion components based on consideration of total mass loss and the LPR response. The sole FeCO₃ layer is able to considerably suppress the corrosion component of degradation in the erosion-corrosion environment but the erosion component is

relatively high and it results in a total erosion-corrosion rate similar to tests in the absence of inhibitor and FeCO_3 layer (Figure 4).

In presence of 100 ppm inhibitor, the tendency remains the same. Only the corrosion component is reduced when it is compared with erosion-corrosion rate in blank tests in the absence of the FeCO_3 layer (Figure 4). However, it is important to note that the erosion component of damage here includes removal of the FeCO_3 layer (either by chemical or mechanical effects) in addition to damage to the substrate. Considering the results in Figure 10, the inhibitor in conjoint with FeCO_3 layer plays a role in reducing not only the corrosion component of material loss, but also the erosion component from the blank system with the pre-filmed sample.

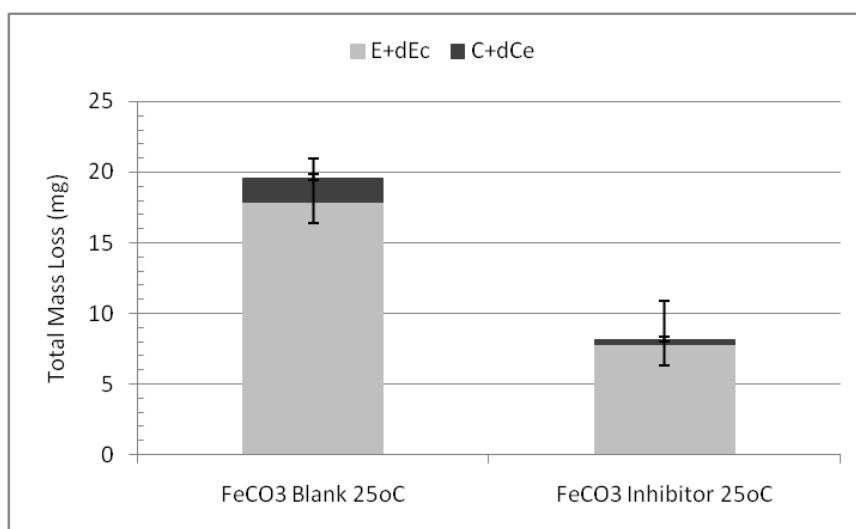


Figure 10: Erosion-corrosion degradation rates of X65 carbon steel samples pre-filmed with FeCO_3 expressed as erosion and corrosion components with and without the application of 100 ppm corrosion inhibitor. Test Conditions: 15 m/s, 25°C, pH 4.7, 1000 mg/L sand in a CO_2 -saturated 3.5 wt.%NaCl solution at 1 bar total pressure for 6 h.

The surface morphologies of filmed samples after erosion-corrosion tests were observed by scanning electron microscopy (SEM). Figure 11 shows the centre (Figure 11(a)), transition region (11(b)) and edge (11(c)) of the sample subjected to erosion-corrosion in the absence of inhibitor, while Figures 11(d) to (f) depict the surface of the erosion-corrosion samples in the presence of inhibitor. Figures 11(a) and (d) indicate full removal of the film at the centre of impingement. However, the transition region between the centre and outside of the sample indicates that the inhibitor is able to provide added protection to the FeCO_3 layer as there are less regions of local removal of the film.

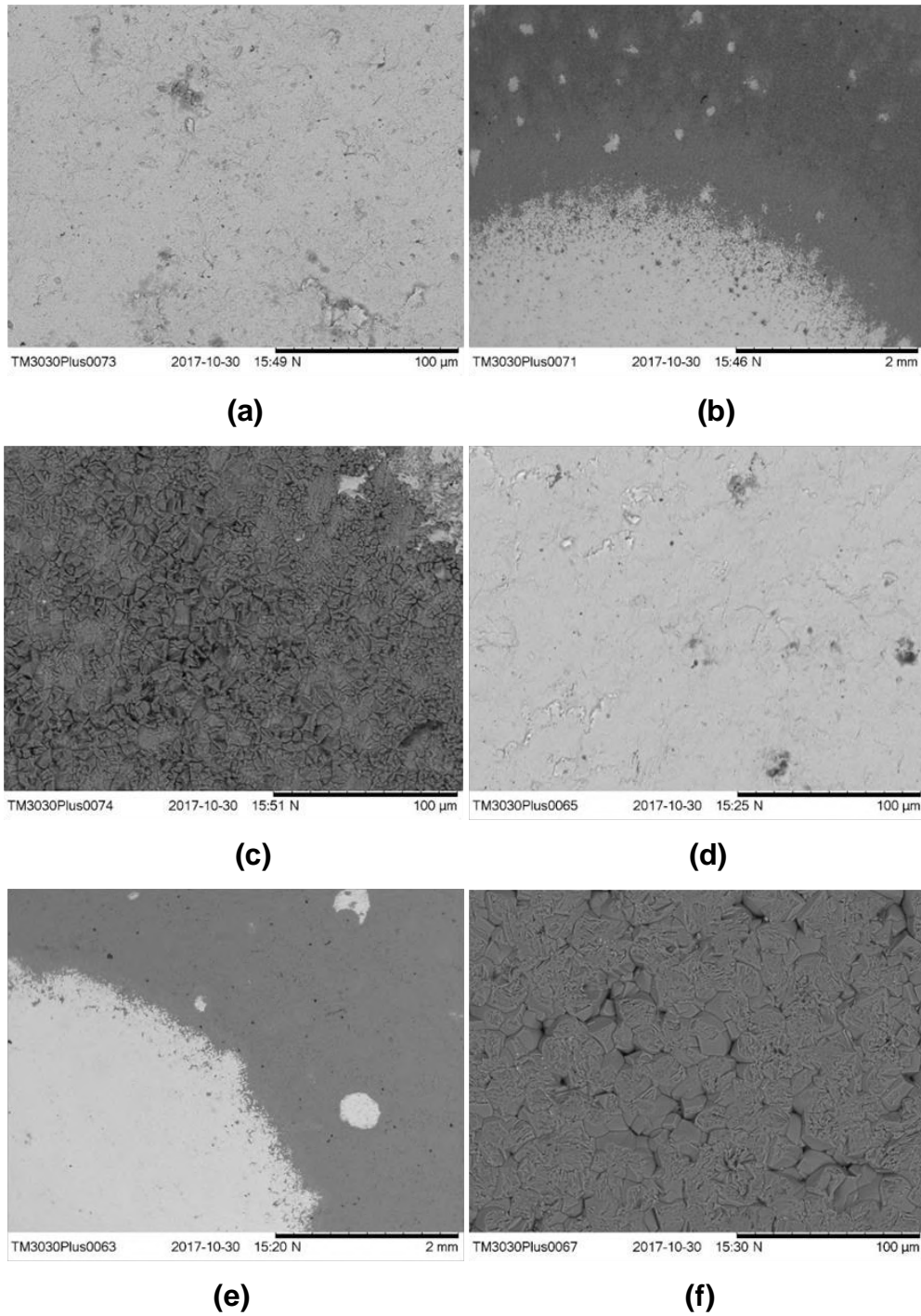


Figure 11: SEM images of (a) centre (b) transition region, (c) edge of the sample in erosion-corrosion environment with 0 ppm inhibitor and (d) centre (e) transition region and (f) edge of the sample in erosion-corrosion environment with 100 ppm inhibitor; test conditions are 15 m/s, 25°C and pH 4.7 in a CO₂-saturated 3.5 wt.%NaCl solution at 1bar total pressure.

The SEM images indicate that the degradation of the sample is not uniform across the entire steel surface. Consequently, the assumed uniform degradation rates discussed previously could be somewhat misleading in terms of identifying the extent

of damage caused to the steel surface. What effectively needs to be considered is the penetration depth and geometry of the wear scar generated from the impingement process. To address this issue, profilometry measurements were performed on the steel surface after removal of the corrosion product. The profiles are provided in Figure 12 and illustrate that the FeCO_3 layer is able to suppress the penetration depth from $\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ to less than $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$. This indicates that the FeCO_3 layer does provide some initial protection. However, the $60\text{ }\mu\text{m}$ layer was completely removed by direct impingement in the centre of the same after 6 h of exposure, limiting its effectiveness.

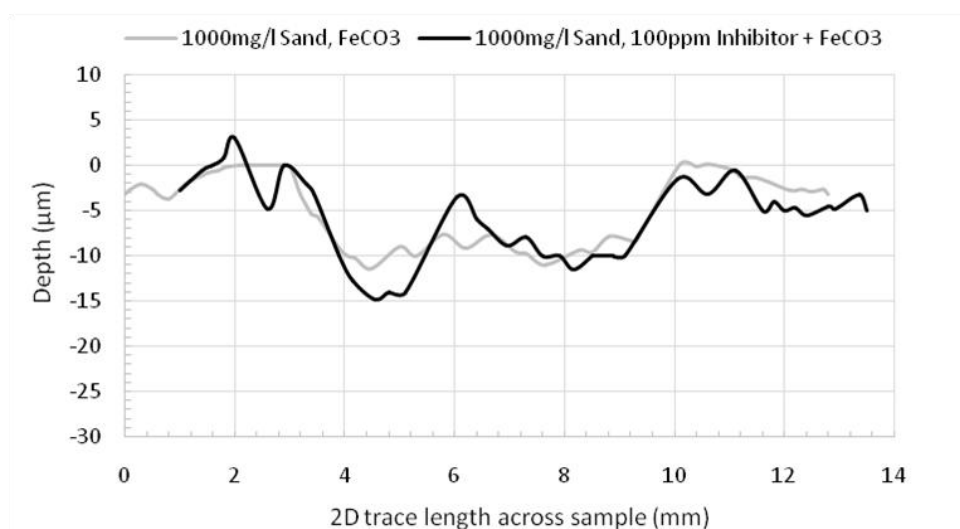


Figure 12: 2D profiles for API 5L X65 erosion-corrosion samples after cleaning. Tests are with and without the application of 100 ppm corrosion inhibitor on initially FeCO_3 pre-filmed X65 steel samples. Test Conditions: 15 m/s, 25°C, pH 4.7, 1000 mg/L sand in a CO_2 -saturated 3.5 wt.%NaCl solution at 1 bar total pressure.

4. Conclusions

This work focused on the evaluation of FeCO_3 corrosion product to provide protection to carbon steel substrates in CO_2 -containing flow-induced corrosion and erosion-corrosion environments, both in the absence and presence of a commercial corrosion inhibitor. As a result of this work, the main findings were:

- The sole presence of the FeCO_3 layer on carbon (i.e. in the absence of chemical inhibition) can assist in the reduction of the corrosion component of degradation in both the flow-induced and erosion-corrosion environments considered in this work.

- Although the erosion component recorded under uninhibited erosion-corrosion conditions was relatively high for pre-filmed carbon steel samples (as it comprises of the removal of the FeCO_3 layer as well as damage to the steel substrate), profilometry analysis revealed that the layer does afford some erosion protection to the steel substrate, reducing the total wear scar depth at the centre of the sample from ~20 to ~10 μm based on 6 h experiments in the absence of inhibitor.
- Full removal of FeCO_3 was observed at the centre of the carbon steel sample in erosion-corrosion conditions with no inhibitor within 6 h, indicating that although protection was afforded, it was not sustained throughout the entire test.
- The application of a commercial corrosion inhibitor was shown to work synergistically with the FeCO_3 layer to reduce the corrosion component of degradation in flow-induced corrosion and erosion-corrosion environments.
- The use of the inhibitor improved the resilience of the FeCO_3 layer to either chemical or hydrodynamic removal (or both) in flow-induced corrosion environments.

5. Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the support provided by CNPq, ANP and Shell.

6. References

- [1] T. C. Almeida, M. C. E. Bandeira, R. M. Moreira, O. R. Mattos, New insights on the role of CO_2 in the mechanism of carbon steel corrosion. *Corros. Sci.*, 120 (2017) 239–250.
- [2] H. Marchebois, J. Leyer, B. Orlans-Joliet, Ssc Performance Of A Super 13% Cr Martensitic Stainless Steel For Octg: Three-Dimensional Fitness-For-Purpose Mapping According To PH_2S , Ph And Chloride Content, *NACE Corros.*(2007) (Paper ID: NACE-07090)
- [3] K. D. Efird, E. J. Wright, J. A. Boros, T. G. Hailey, Correlation of Steel Corrosion in Pipe Flow with Jet Impingement and Rotating Cylinder Tests. *Corrosion*, 1993; 49 (12) 992-1003.

- [4] R. Barker, A. Neville, X. Hu, S. Cushnaghan, Evaluating Inhibitor Performance in CO₂-Saturated Erosion-Corrosion Environments. *Corrosion*, 2015; 71(1) 14-29.
- [5] X. Hu, R. Barker, A. Neville, A. Gnanavelu, Case study on erosion-corrosion degradation of pipework located on an offshore oil and gas facility. *Wear* 271 (2011) 1295–1301.
- [6] A. Akbar, X. Hu, C. Wang, A. Neville, The Influence of Flow Rate, Sand and Inhibitor On Iron Carbonate Scales Under Erosion-Corrosion Conditions Using A Submerged Impingement Jet, *NACE Corros.* (2012) (PAPER ID: NACE-2012-1396).
- [7] S. Hassani, K. P. Roberts, S. Shirazi, J. R. Shadley, E. F. Rybicki, C. J. B. Joia, A New Approach for Predicting Inhibited Erosion-Corrosion in CO₂- saturated oil/brine Flow Condition, *SPE* (2012) (PAPER ID: SPE-1551136-MS).
- [8] S. Ramachandran, Y. S. Ahn, V. Jovancicevic, J. Basset, Further Advances in the Development of Erosion Corrosion Inhibitors, *NACE Corros.* (2005) (PAPER ID: NACE-05292)
- [9] A. Neville & C. Wang, Erosion-Corrosion Mitigation by Corrosion Inhibitors – An Assessment of Mechanisms. *Wear* 267 (2009) 195–203.
- [10] R. Barker, X. Hu, A. Neville, S. Cushnaghan, Inhibition of Flow-Induced Corrosion and Erosion-Corrosion for Carbon Steel Pipe Work from an Offshore Oil and Gas Facility. *Corrosion* 2013; 69(2) 193-203.
- [11] A. Dugstad, Mechanism of Protective Film Formation During CO₂ Corrosion of Carbon Steel, *NACE Corros.* (1998) (PAPER ID: NACE-98031)
- [12] A. Palencsár, E. Gulbrandsen, K. Kosorú, Corrosion Inhibition under FeCO₃-forming Conditions at Elevated Temperatures, *SPE* (2014) (PAPER ID: SPE-169614-MS)
- [13] S. M. Yaakob, M. C. Ismail, Corrosion inhibitor performance with presence of FeCO₃ film in CO₂ corrosion environment under fluid flow effect, *Adv. Mat. Res.* 789(2013) 507-510.

- [14] O. O. Ige, L. E. Umoru, Effects of shear stress on the erosion-corrosion behaviour of X-65 carbon steel: A combined mass-loss and profilometry study. *Tribol. Int.* 94 (2016) 155–164.
- [15] ASTM, STANDARD G1-03, Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. ASTM International, 2003.
- [16] A. J. McMahon, J. W. Martin, L. Harris, Effects of Sand and Interfacial Adsorption Loss on Corrosion Inhibitor Efficiency, *NACE Corros.* (2005) (PAPER ID: NACE-05274)
- [17] I. Finnie, Some observations on the erosion of ductile metals. *Wear*, 19 (1972) 81-90.
- [18] F. Pessu, R. Barker, A. Neville, The influence of pH on localized corrosion behavior of X65 carbon steel in CO₂-saturated brines. *Corrosion*, 2015; 71 (12) 1452-1466.